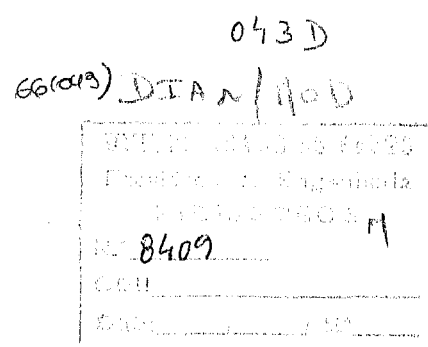


Modelização Matemática das Polimerizações Não Lineares Irreversíveis

Rolando Carlos Pereira Simões Dias

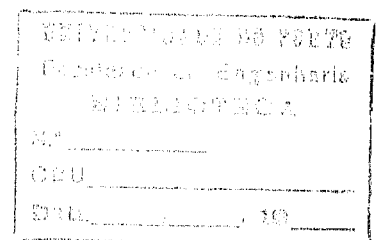
Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
para prestação de provas de doutoramento



Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

1996

Tese realizada sob a orientação do
Doutor Mário Rui Pinto Ferreira Nunes da Costa
Professor Associado



Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

1996

AGRADECIMENTOS

Ao Doutor Mário Rui Costa, meu orientador, pela oportunidade concedida na realização deste trabalho. Só com os excelentes conhecimentos científicos por si transmitidos se tornou possível a sua execução. Agradeço também a sua dedicação, paciência e amizade demonstradas ao longo deste trabalho.

Ao Laboratório de Processos de Separação e Reacção em Meios Porosos e Multifásicos (LSRE), na pessoa do Professor Alírio Egídio Rodrigues, pelas condições técnicas disponibilizadas à realização deste trabalho.

A todos os docentes deste laboratório agradeço a sua simpatia e ajuda; em particular, ao Doutor José Carlos Lopes pelo apoio prestado na utilização dos meios informáticos do LSRE.

Um muito obrigado a todos os colegas do LSRE pelo espírito de camaradagem e interajuda demonstradas ao longo da minha permanência neste laboratório.

Ao Doutor João Moura Bordado pela colaboração prestada na produção das diversas amostras de poliéster-uretano nas instalações da Hoechst Portuguesa.

A todos os elementos do júri pela sua disponibilidade na apreciação deste trabalho.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica pela concessão da bolsa de doutoramento BD/760/90-RM, ao abrigo do Programa Ciência.

À Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança pelas facilidades e ajuda concedidas à realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Neste trabalho é desenvolvida uma modelização matemática das polimerizações não lineares irreversíveis. São descritos os princípios de um novo método (método estequiométrico) que permite construir um quadro comum para os modelos de processos de polimerização em geral, policondensação ou poliadição, com base no conhecimento da estequiometria das reacções que compõem o esquema cinético da polimerização. O desenvolvimento de métodos numéricos é essencial na análise de processos reais de polimerização porque, devido à complexidade dos esquemas cinéticos envolvidos e/ou à operação em reactores abertos e semi-fechados, torna-se inviável o seu tratamento analítico. Ao longo do trabalho é feita a aplicação deste método ao estudo de diversos sistemas de polimerização não lineares e são estabelecidas comparações com métodos alternativos.

No primeiro capítulo são apresentados os princípios matemáticos do método estequiométrico e é descrita a forma como foi feita a sua implementação numérica. São analisados dois exemplos ilustrativos do cálculo de distribuições de graus de polimerização, massas moleculares médias e propriedades elásticas do gel. O primeiro caso diz respeito à policondensação de monómeros multifuncionais com efeitos de substituição de primeira camada e o segundo ao processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária. Com estas simulações foi confirmado que o tratamento estatístico clássico das polimerizações não lineares não é rigorosamente válido para sistemas sob controlo cinético. Relativamente a outros métodos cinéticos alternativos, foi ilustrada a vantagem do método estequiométrico na análise do período após gelificação, nomeadamente no facto inovador de poderem ser calculadas propriedades elásticas do gel.

A descrição do cálculo de distribuições de tamanhos de sequências através do método estequiométrico é feita no segundo capítulo. A utilidade deste método relativamente aos tratamentos clássicos aproximados é ilustrada com a análise de duas copolimerizações lineares. A maior inovação consiste no entanto na possibilidade de análise da formação de sequências ramificadas, como se exemplifica através do processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

No terceiro capítulo é feito o estudo da formação de poliuretanos e poliureias não lineares devido às reacções secundárias dos grupos isocianato ou por policondensação de monómeros multifuncionais. É feita a descrição da estrutura ramificada destes produtos e são discutidos aspectos relacionados com a reversibilidade destes processos. O controlo do grau de ramificação é exemplificado com o caso da produção de poliisocianatos em reactor semi-fechado.

Nos processos de poliadição verificam-se diferenças significativas entre as previsões do tratamento cinético aqui apresentado e a teoria de equilíbrio. No quarto capítulo estes aspectos são ilustrados através do estudo da poliadição sem terminação de monómeros multifuncionais. Curiosas distribuições multimodais de graus de polimerização e grandes discrepâncias entre as propriedades elásticas destes produtos relativamente às do equilíbrio químico são os resultados mais interessantes que resultaram desta análise.

No quinto capítulo é feita a aplicação do método estequiométrico ao estudo das polimerizações radiculares não lineares. A complexidade destes sistemas tem levado à introdução de diversas hipóteses simplificativas, de que o método estequiométrico não necessita, o que permite por isso a consideração de esquemas cinéticos mais realistas. É analisada a polimerização radicalar do acetato de vinilo através da comparação de resultados experimentais anteriormente obtidos com as previsões do método estequiométrico aplicado a novos modelos específicos deste sistema. Uma modelização tomando em conta mais reacções e uma nova optimização de parâmetros cinéticos deste sistema foi assim efectuada. É também estudada a polimerização radicalar de monómeros polivinílicos com aplicação ao caso particular do metacrilato de metilo com dimetacrilato de etilenoglicol. O método estequiométrico permite uma melhor representação dos dados experimentais do que os métodos anteriormente usados.

SUMMARY

This work carries out a mathematical modeling of non-linear irreversible polymerizations. A description is presented of the foundations of a new method (stoichiometric method) allowing the build-up of a common ground of kinetic models of generic polymerization processes, regardless of their being polycondensations or polyadditions, based on the knowledge of the stoichiometry of the reactions in their kinetic scheme. A major problem in the analysis of real polymerization processes is the implementation of adequate numerical methods, since the complexity of kinetic schemes and/or operation in open and semi-batch reactors precludes the use of analytical solutions. Along this work the method is used in the study of several non-linear polymerization systems and comparisons with alternative treatments are shown.

In the first chapter the mathematical grounds of stoichiometric method are presented and its numerical implementation is described. Two case studies of the calculation of chain length distributions, average molecular masses and elastic properties of gel are discussed. The first one concerns the polycondensation of multifunctional monomers with first shell substitution effects and the second one is the cure of a tetraepoxide with a primary diammine. These simulations confirm the classical probabilistic treatment of non-linear polymerizations is not rigorously valid for kinetically controlled systems. As far as other kinetic treatments are concerned, the advantages of using stoichiometric method for the post-gel period were shown, being noteworthy the previously neglected possibility of predicting elastic properties of gel.

The description of the calculation of sequence length distributions through the stoichiometric method is carried out in the second chapter. The usefulness of this method as compared to classical treatments is illustrated with the analysis of two linear copolymerizations. Nevertheless, the most important innovation is the possibility of considering branched sequences, as the example of the cure process of a tetraepoxide with a primary diammine shows.

The formation of non-linear polyurethanes and polyureas owing to secondary reactions of isocyanate groups and the use of multifunctional monomers is studied in the third chapter. The branched structure of these polymers is described and aspects regarding the reversibility of these reactions are discussed. The control of branching in polymer structure is illustrated with the production of a polyisocyanate in a semi-batch reactor.

In polyaddition processes significant differences are observed between predicted behaviour according to the here presented kinetic treatment and what should prevail at chemical equilibrium. These aspects are illustrated in the fourth chapter making use of the study of the living polyaddition of multifunctional monomers. Rather odd multimodal chain length distributions and large discrepancies between elastic properties of these networks as compared to those of networks at chemical equilibrium are the most interesting results coming out of this analysis.

In the fifth chapter the stoichiometric method is used in the study of non-linear free radical polymerizations. The complexity of these systems had precluded the use of previously known treatments without the use of a certain number of simplificative hypothesis, which are not needed when the stoichiometric method is used, and therefore much more realistic kinetical schemes can be discussed. Free radical polymerization of vinyl acetate is discussed, using the comparison of experimental data in literature with predictions of stoichiometric method together with new models for this system. A modeling taking into account more reactions and a new regression of kinetic parameters was thus carried out. It was also studied the free radical polymerization of multivinyl monomers, with emphasis in the system methyl methacrylate + ethylene dimethacrylate. Stoichiometric method allows a better fit of experimental data than previously used methods.

RÉSUMÉ

Ce travail développe une modélisation mathématique des polymérisations non-linéaires irréversibles. Le principe d'une nouvelle méthode (la méthode stoechiométrique) est ici décrite, son objet étant la construction d'un cadre commun pour les modèles de procédés de polymérisation génériques, soit de polycondensation, soit de polyaddition, en partant de la connaissance de la stoechiométrie des réactions de son schéma cinétique. La mise-en-oeuvre de méthodes numériques efficaces est essentiel pour l'analyse des procédés de polymérisation réels car, dû à la complexité de leurs schémas cinétiques et/ou à leur mise en opération en réacteurs ouverts et semi-fermés, les traitements analytiques sont inapplicables. Au long de ce travail, cette méthode est appliquée à l'étude de plusieurs systèmes de polymérisation non-linéaire et des comparaisons avec des méthodes alternatives sont faites.

Le premier chapitre de ce mémoire présente les fondements mathématiques de la méthode stoechiométrique et décrit la réalisation pratique des calculs numériques. Deux exemples illustrant le calcul des distributions de degrés de polymérisation, masses moléculaires moyennes et propriétés élastiques du gel sont discutés. Le premier cas concerne la polycondensation de monomères multifonctionnels avec des effets de substitution dans la première couche et le deuxième exemple concerne la cure d'un tetraepoxide avec une diammine primaire. Ces simulations confirment que le traitement statistique classique des polymérisations non-linéaires n'est pas rigoureusement valable pour les systèmes chimiques sous contrôle cinétique. En ce qui concerne d'autres méthodes cinétiques alternatives, les avantages de la méthode stoechiométrique dans l'analyse de la période après gélification ont été mises à jour, en particulier parce que les propriétés élastiques du gel peuvent être prévues, ce qui constitue une innovation fondamentale.

Le calcul des distributions de séquences à l'aide de la méthode stoechiométrique est décrit au cours du deuxième chapitre. L'utilité de cette méthode vis-à-vis les classiques traitements approximatifs est illustrée avec l'analyse de deux copolymérisations linéaires. La plus grande innovation consiste cependant dans la possibilité d'analyser aussi la formation de séquences branchées, servant d'exemple le procédé de cure d'un tetraepoxide avec une diammine primaire.

Dans le troisième chapitre est entreprise l'étude de la formation de polyuréthanes et polyurées branchés à cause des réactions secondaires des groupements isocyanate ou par polycondensation de monomères multifonctionnels. La description de la structure branchée de ces produits est faite et les conséquences de la réversibilité de ces réactions sont discutées. Le contrôle du degré de branchement est exemplifié à l'aide de la production de polyisocyanates en réacteur semi-fermé.

Les procédés de polyaddition montrent des différences considérables entre les prévisions du traitement cinétique ici présenté et celles qui découleraient de l'équilibre chimique. Ces aspects sont illustrés dans le quatrième chapitre dans l'étude de la polyaddition sans terminaison des monomères multifonctionnels. Des bizarres distributions de degrés de polymérisation qui sont multimodales et des grosses déviations par rapport à l'équilibre chimique des valeurs calculées des propriétés élastiques de ces produits sont les résultats les plus intéressants qui découlent de cette analyse.

L'étude des polymérisations radicalaires non-linéaires par application de la méthode stoechiométrique est l'objet du cinquième chapitre. La complexité accrue de ces systèmes a mené classiquement à l'introduction de plusieurs hypothèses simplificatrices, dont la méthode stoechiométrique n'a aucun besoin, ce qui permet donc la considération de schémas cinétiques plus réalistes. La polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle est analysée en partant de la comparaison de résultats expérimentaux d'études précédentes avec les prévisions obtenues à l'aide de méthode stoechiométrique pour des nouveaux modèles spécifiques de ce système. Une modélisation améliorée, prenant en compte plus de réactions chimiques, et une nouvelle optimisation de paramètres cinétiques pour ce système a ainsi été entreprise. La polymérisation radicalaire de monomères polyvinyliques, en particulier le système méthacrylate de méthyle + diméthacrylate d'éthylène, a aussi été objet d'étude. La méthode stoechiométrique a permis d'obtenir une meilleure représentation des données expérimentales par rapport à celle possible avec les méthodes prévisionnelles développées avant ce travail.

ÍNDICE

1 - <i>Princípios Matemáticos das Polimerizações Não Lineares</i>	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - Notação usada na descrição de um processo de polimerização	9
1.3 - Formulação matemática e exemplos de aplicação do método estequiométrico	16
1.3.1 - Transformada discreta da distribuição de graus de polimerização	16
1.3.2 - Integração pelo método das características	21
1.3.3 - Cálculo de massas moleculares médias e fracção de material solúvel	39
1.3.4 - Distribuição de graus de polimerização na policondensação de monómeros multifuncionais com efeitos de substituição	44
1.3.5 - Análise do processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária	53
1.4 - Previsão da estrutura do gel e suas propriedades elásticas	64
1.4.1 - Conceitos gerais	64
1.4.2 - Cálculo da distribuição de cadeias pendentes	72
1.4.3 - Propriedades elásticas na policondensação de monómeros multifuncionais com efeitos de substituição	79
1.4.4 - Propriedades elásticas na cura de um tetraepóxido com uma diamina primária	84
1.5 - Resumo e conclusões gerais	90
1.6 - Lista de símbolos	91
1.7 - Referências bibliográficas	97
 2 - <i>Distribuições de Tamanhos de Sequências</i>	 103
2.1 - Introdução	103
2.2 - Formulação matemática do método estequiométrico para a previsão de distribuições de tamanhos de sequências	105
2.3 - Distribuições de tamanhos de sequências na formação de poliuretanos segmentados	117
2.3.1 - Caso linear com igual reactividade dos grupos terminais	117
2.3.2 - Caso não linear com efeitos de substituição nos grupos terminais	127
2.4 - Distribuição de tamanhos de sequências numa copolimerização aniónica	132

2.5 - Tamanhos de sequências no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.....	140
2.6 - Resumo e conclusões gerais	143
2.7 - Lista de símbolos	144
2.8 - Referências bibliográficas	149
 3 - Poliuretanos e Poliureias Não Lineares	151
3.1 - Introdução	151
3.2 - Distribuição de massas moleculares nos poliuretanos segmentados não lineares	156
3.3 - Formação de alofanatos na produção de poliuretanos segmentados	173
3.3.1 - Massas moleculares médias e fracção de material solúvel	174
3.3.2 - Distribuições de graus de polimerização nos poliuretanos segmentados com formação de alofanatos	190
3.3.3 - Reversibilidade da reacção de formação de alofanatos num poliuretano segmentado	200
3.4 - Reacções dos isocianatos com água em meio homogéneo	223
3.5 - Análise da influência das reacções secundárias dos isocianatos na produção industrial de poliuretanos segmentados.....	237
3.6 - Análise da produção em reactor semi-fechado de poliisocianatos ramificados por policondensação de um diisocianato com dois poliois.....	242
3.7 - Resumo e conclusões gerais	249
3.8 - Lista de símbolos	250
3.9 - Referências bibliográficas	257
 4 - Poliadições Não Lineares	259
4.1 - Introdução	259
4.2 - Distribuições de graus de polimerização nas poliadições não lineares.....	265
4.2.1 - Igual reactividade das ligações duplas e ausência de reacções de transferência de cadeia.....	265
4.2.2 - Poliadição de monómeros multifuncionais com efeitos de substituição	286
4.2.3 - Reacções de transferência de cadeia na poliadição de monómeros multifuncionais.....	299
4.3 - Previsão das propriedades elásticas do gel nas poliadições não lineares irreversíveis.....	306

4.3.1 - Solução analítica para o caso de iniciação instantânea com igual reactividade de ligações duplas.....	306
4.3.2 - Análise do cálculo numérico das propriedades elásticas do gel nas poliadições não lineares.....	314
4.4 - Equilíbrio químico das poliadições não lineares	320
4.4.1 - Funções geradoras de probabilidades e concentrações de equilíbrio	320
4.4.2 - Distribuição de graus de polimerização numa poliadição linear ..	324
4.4.3 - Determinação da conversão crítica de gelificação	325
4.4.4 - Distribuição de graus de polimerização no caso não linear	327
4.4.5 - Massas moleculares médias e fracção de material solúvel	327
4.4.6 - Propriedades elásticas do gel	335
4.5 - Resumo e conclusões gerais	342
4.6 - Lista de símbolos	344
4.7 - Referências bibliográficas	349

5 - *Polimerizações Radicais Não Lineares* 351

5.1 - Conceitos gerais	351
5.1.1 - Introdução	351
5.1.2 - Mecanismos cinéticos presentes numa polimerização radicalar ..	353
5.1.3 - O cálculo da distribuição de graus de polimerização no caso linear e igual reactividade.....	364
5.2 - O método estequiométrico nas polimerizações radiculares	369
5.2.1 - Conceitos gerais	369
5.2.2 - Formulação matemática do método estequiométrico	372
5.3 - Polimerizações radiculares com transferência ao polímero: aplicação ao acetato de vinilo.....	395
5.3.1 - Princípios químicos do mecanismo cinético de polimerização.....	396
5.3.2 - Análise preliminar da polimerização do acetato de vinilo: influência dos diversos parâmetros do mecanismo cinético.....	403
5.3.3 - Polimerização do acetato de vinilo: comparação do método estequiométrico com modelos anteriores e resultados experimentais	412
5.3.4 - Uma análise moderna da polimerização do acetato de vinilo com nova estimação de parâmetros cinéticos.....	456
5.4 - Copolimerização radicalar de monómeros polivinílicos: aplicação ao caso do metacrilato de metilo com dimetacrilato de etilenoglicol.....	497
5.4.1 - Introdução	497
5.4.2 - Mecanismo cinético da copolimerização radicalar de um monómero monovinílico com um monómero divinílico.....	498

5.4.3 - Comparação entre o modelos pseudo-cinético e estequiométrico na simulação da copolimerização radicalar de monómeros polivinílicos...	508
5.4.4 - Comparação das previsões obtidas com dados experimentais de conversão de gelificação.....	526
5.5 - Resumo e conclusões gerais	530
5.6 - Lista de símbolos	532
5.7 - Referências bibliográficas	541

CAPÍTULO 1

Princípios Matemáticos das Polimerizações Não Lineares

1.1 INTRODUÇÃO

Muitos dos polímeros com aplicações técnicas importantes resultam de um processo de polimerização não linear. A "baquelite", o primeiro polímero sintético, é um polímero não linear obtido da cura de resinas fenol/formaldeído. Através da policondensação do ácido adípico com glicerol ou do anidrido ftálico com pentaeritritol produzem-se poliésteres não lineares. O processo de cura de um oligómero (ou monómero) poliepóxido com diaminas é uma policondensação não linear. A borracha vulcanizada é um polímero não linear obtido através da vulcanização de dienos. Materiais com propriedades físicas muito particulares, como os superabsorventes, resultam da copolimerização não linear de monómeros polivinílicos. Muitos mais exemplos de polimerizações não lineares podem ser encontrados em processos industriais na área das policondensações ou das poliadições.

O estudo das polimerizações não lineares remonta ao início do desenvolvimento da química macromolecular. Em 1941 Flory dividia as polimerizações em dois tipos (Flory, 1941a): aquelas das quais resultam produtos solúveis, independentemente do grau de conversão que seja atingido, e polimerizações das quais resultam produtos insolúveis, desde que a reacção seja conduzida até a um grau de conversão suficiente. Este último tipo de comportamento foi associado a sistemas cujos reagentes fossem capazes de formar macromoléculas tridimensionais infinitamente grandes. No mesmo trabalho, Flory salientava também a possibilidade apontada por Carothers de moléculas infinitamente grandes se formarem a baixos graus de conversão verificando-se a sua coexistência com moléculas de pequeno tamanho. Desta forma, era relatada a possibilidade de se extrair da mistura reaccional uma fracção de material solúvel, sol, para além da fracção insolúvel, gel.

Realmente, o fenómeno comum a todas as polimerizações não lineares é a formação de macromoléculas com uma estrutura ramificada que podem eventualmente converter-se numa rede infinita de dimensões macroscópicas a que usualmente se chama gel. O tempo (ou conversão) crítico de reacção para o qual ocorre a formação de gel, a partir da mistura dos monómeros, é designado por tempo (conversão) de gelificação e experimentalmente é caracterizado por uma viscosidade infinita da massa reaccional.

Durante muito tempo foram acumuladas sucessivas observações experimentais de que o ponto de gelificação de um dado sistema de polimerização ocorria sempre a uma dada conversão crítica e não dependia da temperatura ou catalisador usado. No entanto, não existia nenhuma forma de prever essa conversão crítica em termos da estrutura do sistema de polimerização considerado. Considerando primeiro a policondensação do ácido succínico com glicerol e

etilenoglicol, e com base em raciocínios probabilísticos, Flory (1941a) demonstrou que a gelificação deveria ocorrer sempre que a probabilidade de um grupo funcional de um ponto de ramificação (neste caso do glicerol) conduzir a outro ponto de ramificação excedesse o valor crítico de $1/2$. No mesmo trabalho, esta condição é generalizada para pontos de ramificação com funcionalidade arbitrária f , através da relação:

$$\psi_c = \frac{1}{f-1} \quad (1.1.1)$$

em que ψ_c representa a probabilidade de um grupo funcional de um ponto de ramificação conduzir a outro ponto de ramificação. Os pontos de gelificação previstos por esta relação foram comparados por Flory com dados experimentais de diversos sistemas (a probabilidade ψ_c depende da conversão do sistema e da sua composição inicial) tendo as pequenas discrepâncias observadas sido atribuídas à formação de ciclos não contabilizados nesta relação.

Flory aplicou depois (Flory, 1941b) o mesmo tipo de raciocínios probabilísticos ao cálculo da distribuição de graus de polimerização, massas moleculares médias e fracção de sol, antes e depois da gelificação, num sistema com pontos de ramificação trifuncionais. O tratamento estatístico de uma polimerização com formação de pontos de ramificação tetrafuncionais (caso particular da copolimerização do estireno/divinilbenzeno de particular importância) foi também estabelecido por Flory (1941c).

A distribuição de graus de polimerização para igual reactividade dos grupos terminais e com funcionalidades arbitrárias foi obtida por Stockmayer (1943) e a sua dedução baseia-se no cálculo da distribuição mais provável. Para o caso da policondensação de um monómero multifuncional (como por exemplo na formação de um polisilosano) de funcionalidade f , a distribuição de Stockmayer é:

$$P_w(x) = \frac{f(fx-x)!}{x!(fx-2x+2)!} xp^{x-1} (1-p)^{x(f-2)+2} \quad (1.1.2)$$

em que $P_w(x)$ representa a distribuição de graus de polimerização em número de motivos e p a conversão de grupos terminais. Como era de esperar, a distribuição de Schulz-Flory para o caso linear resulta directamente de (1.1.2) fazendo $f=2$. O mesmo tipo de cálculos estatísticos foi usado por Stockmayer (1944) na análise de um processo de ramificação com uma distribuição inicial de tamanhos moleculares arbitrária. Mais tarde, Flory (1947) estendeu a análise de Stockmayer para um sistema de funcionalidades arbitrária também ao estado de pós-gelificação.

No tratamento estatístico utilizado por Flory e Stockmayer está inerente a escolha aleatória de um motivo da rede do polímero e a contagem das ligações que dele partem. Ao efectuar este procedimento é considerado que quando uma ligação é formada, não volta a romper-se. Por esta razão, e para polimerizações reversíveis, as distribuições obtidas são correspondentes ao estado de equilíbrio químico.

A descrição das polimerizações em equilíbrio químico foi consideravelmente melhorada por Gordon (1962). Esta nova descrição baseia-se na teoria dos processos ramificados ou em cascata introduzida por Watson (1883) e Galton (1873) e, mais tarde, aperfeiçoada por Good (1948, 1962). Com este novo método passava a ser possível o tratamento de sistemas químicos mais complexos entrando em conta com efeitos de substituição nos grupos terminais (Gordon e Scantlebury, 1964) ou mesmo reacções de ciclização (Gordon e Scantlebury, 1966). Era assim possível ultrapassar a simplicidade da análise introduzida por Flory e Stockmayer com aplicação restringida a sistemas de polimerização pouco reais. A teoria dos processos ramificados foi também aplicada ao cálculo de diversas propriedades fisicamente importantes na caracterização de polímeros ramificados. É o caso das propriedades elásticas (Dobson e Gordon, 1965) e do raio de giração médio (Dobson e Gordon, 1964 e Gordon e Malcolm, 1966). A descrição da aplicação da teoria dos processos ramificados a outros ramos científicos pode encontra-se em Feller (1968). A forma de aplicação da teoria dos processos ramificados à modelização das polimerizações não lineares será aqui apresentada através da análise do caso simples, da policondensação consigo próprio de um monómero multifuncional do tipo XA_f .

Se considerarmos que não existem ciclizações intramoleculares, cada molécula de polímero pode ser entendida como uma árvore e qualquer um dos seus motivos repetitivos pode ser escolhido aleatoriamente como raiz dessa árvore (ver figura 1.1.1 para o caso de um monómero trifuncional).

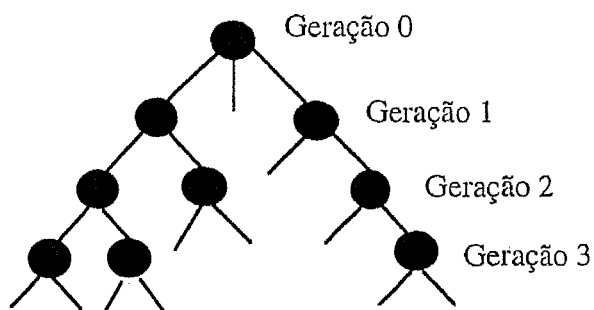


Figura 1.1.1 Árvore genealógica na descrição de uma molécula de polímero formada a partir da policondensação de um monómero trifuncional.

Uma molécula de polímero com x motivos pode ser descrita em termos da distribuição desses motivos pelas diversas gerações. A geração zero tem sempre um motivo só, enquanto a forma de distribuição dos restantes $x-1$ motivos dessa molécula depende do próprio motivo escolhido para geração zero. Repare-se que um motivo na geração zero pode ter no máximo f ligações à geração seguinte, enquanto que um motivo noutra qualquer geração pode ter $f-1$ ligações com a geração seguinte.

Seja $F_0(v)$ a probabilidade de um motivo na geração zero ter v ligações com a seguinte e seja $F_1(v)$ a probabilidade de um motivo localizado na geração um ou seguintes ter v ligações com a geração seguinte. Se os grupos terminais tiverem iguais reactividades, e se p representar a probabilidade de um grupo terminal reagir, então $F_0(v)$ e $F_1(v)$ são distribuições binomiais:

$$F_0(v) = \binom{f}{v} p^v (1-p)^{f-v} \quad (1.1.3)$$

$$F_1(v) = \binom{f-1}{v} p^v (1-p)^{f-1-v} \quad (1.1.4)$$

Entrando em conta com o binómio de Newton, as respectivas transformadas discretas (funções geradoras de momentos) são dadas por:

$$\bar{F}_0(\phi) = \sum_{v=0}^f \phi^v F_0(v) = (1-p+p\phi)^f \quad (1.1.5)$$

$$\bar{F}_1(\phi) = \sum_{v=0}^{f-1} \phi^v F_1(v) = (1-p+p\phi)^{f-1} \quad (1.1.6)$$

Na realidade, existe sempre uma relação entre estas duas funções dado que a probabilidade de existência de um determinado número de ligações entre dois motivos é independente da geração em que eles se encontram (a generalização desta relação numa copolimerização é apresentada posteriormente):

$$\bar{F}_1(\phi) = \frac{\frac{d\bar{F}_0}{d\phi}}{\left. \frac{d\bar{F}_0}{d\phi} \right|_{\phi=1}} \quad (1.1.7)$$

A probabilidade de um motivo pertencer a uma molécula com grau de polimerização x dada pela sua distribuição $P_w(x)$. Recorrendo ao teorema formulado por Good (ver Good, 1948 e Gordon, 1962) para o número total de descendentes de um indivíduo na raiz da árvore

genealógica demonstra-se que a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização é dada por:

$$\bar{P}_w(\xi) = \xi \bar{F}_0(u) \quad (1.1.8)$$

sendo:

$$u = \xi \bar{F}_1(u) \quad (1.1.9)$$

Note-se que, ao contrário do caso formulado originalmente por Good, na distribuição de graus de polimerização, o motivo presente na raiz da árvore genealógica também deve ser contabilizado. No caso particular em análise, a distribuição de graus de polimerização é obtida invertendo a transformada:

$$\bar{P}_w(\xi) = \xi(1 - p + pu)^f \quad (1.1.10)$$

sendo u calculado a partir de:

$$u = (1 - p + pu)^{f-1} \quad (1.1.11)$$

No caso geral, a equação (1.1.11) não apresenta solução analítica e podem surgir complicações na inversão de (1.1.10). É no entanto possível obter a distribuição de graus de polimerização a partir de (1.1.10) e (1.1.11) sem ter de resolver (1.1.11). Para isso, é necessário recorrer à expansão de Lagrange para a função inversa (ver por exemplo Abramowitz e Stegun, 1972), generalizada por Good para funções a várias variáveis (Good, 1960). A equação (1.1.9) define ξ como função de u e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{u}{\xi} = \bar{F}_1(u) \quad (1.1.12)$$

atendendo à forma da equação (1.1.8) e à expansão de Lagrange para a função inversa a uma variável resulta directamente:

$$\bar{P}_w(\xi) = \xi \sum_{x=1}^{\infty} \frac{\xi^x}{k!} \left[\frac{d^{x-1}}{du^{x-1}} \left(\frac{d\bar{F}_0(u)}{du} (\bar{F}_1(u))^x \right) \right]_{u=0} \quad (1.1.13)$$

O valor de $P_w(x)$ é obtido do coeficiente de ξ^x na expressão anterior, ou seja:

$$P_w(x) = \frac{1}{(x-1)!} \left[\frac{d^{x-2}}{du^{x-2}} \left(\frac{d\bar{F}_0(u)}{du} (\bar{F}_1(u))^{x-1} \right) \right]_{u=0} \quad (1.1.14)$$

No caso particular em análise, da substituição das funções definidas por (1.1.5) e (1.1.6) na expressão anterior resulta precisamente a distribuição de Stockmayer definida anteriormente por (1.1.2).

A obtenção das raízes da equação definida por (1.1.9) é de importância fundamental na interpretação das propriedades do polímero antes e depois da gelificação. Se nas equações (1.1.8) e (1.1.9) se fizer $\xi = 1$ são obtidas as igualdades:

$$\bar{P}_w(1) = \bar{F}_0(u) \quad (1.1.15)$$

$$u = \bar{F}_1(u) \quad (1.1.16)$$

Por definição, deve também verificar-se que $\bar{F}_0(1) = \bar{F}_1(1) = 1$ dado que se tratam dos momentos de ordem zero das respectivas distribuições de probabilidades. Quer isto dizer que $u=1$ é sempre solução (solução trivial) da equação (1.1.16). No caso geral, a equação (1.1.16) pode apresentar múltiplas soluções para além da trivial. No entanto, só existe outra solução com significado físico que deve estar compreendida entre zero e um (ver Good, 1962). Essa solução é interpretada como sendo a fracção de ligações que dão origem a uma árvore com um número finito de descendentes, fracção designada por probabilidade de extinção. A fracção de motivos com um número finito de descendentes, ou seja, a fracção de motivos pertencentes a moléculas finitas (sol, S) é obtida de (1.1.15) por substituição desta segunda solução. A restante fracção de motivos $1-S$ (gel) pertence a uma rede infinita e não está contabilizada no somatório

$$\sum_{x=1}^{\infty} P_w(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \sum_{y=1}^x P_w(y).$$

Matematicamente, a ocorrência de gelificação é identificada pela existência de uma segunda solução entre zero e um (para além da trivial $u = 1$) da equação (1.1.16). Na realidade, só pode existir uma única segunda solução nestas condições (Good, 1962) e no ponto de gelificação é feita a transição entre o ramo trivial e o segundo ramo de soluções com significado físico. Quer isto dizer que no ponto de gelificação a equação (1.1.16) tem uma raiz dupla e o correspondente jacobiano é nulo, ou seja:

$$\left. \frac{d\bar{F}_1(u)}{du} \right|_{u=1, p=p_c} = 1 \quad (1.1.17)$$

No caso concreto em análise, se a equação anterior for aplicada com $\bar{F}_1(u)$ dada por (1.1.6) resulta que a conversão de gelificação deve ser $p_c = 1/(f-1)$. Repare-se que esta é precisamente a conversão de gelificação prevista pela equação (1.1.1) formulada por Flory dado que, neste caso, $\psi_c = p_c$ (a probabilidade de um grupo funcional de um ponto de ramificação conduzir a outro é precisamente a conversão de grupos terminais).

Com esta apresentação simples foram introduzidas as linhas gerais de aplicação da teoria dos processos ramificados às polimerizações não lineares. Outras particularidades deste método serão apresentadas ao longo deste texto, sempre que se torne necessário a sua aplicação a casos mais complexos.

Na teoria dos processos ramificados, as moléculas em árvore são geradas a partir da distribuição de unidades repetitivas. No fundo, são geradas todas as combinações possíveis (compatíveis com as reacções entre grupos terminais) de agrupamento das unidades repetitivas em estruturas na forma de árvore. Para cada grau de conversão, as moléculas de polímero são formadas combinando as unidades repetitivas do sistema. Ao passar para um grau de conversão superior, pode considerar-se que toda a estrutura anterior é desfeita e as unidades repetitivas voltam a ser combinadas independentemente do que se passou antes. É portanto claro que este método não preserva a ordem sequencial pela qual as estruturas macromoleculares são formadas. O mesmo tipo de considerações está subjacente à derivação recursiva da teoria dos processos ramificados desenvolvida por Macosko e Miller (ver Macosko e Miller, 1976, Miller e Macosko, 1976 e Miller e Macosko, 1980). Nesta versão, a formulação das funções geradoras dos momentos é substituída pelo cálculo de probabilidades condicionadas.

Este tipo de argumentos serviu de base à procura de um método rigoroso de modelização das polimerizações não lineares, no qual se tivesse em conta a cinética da polimerização, ou seja, a ordem pela qual as moléculas se juntam para formar macromoléculas. Pis'men e Kuchanov (1971) apresentaram uma forma rigorosa de modelizar uma policondensação irreversível não linear, tomando em conta o seu mecanismo cinético. Este modelo baseia-se na formulação da variação da constituição das moléculas (número de unidades repetitivas e grupos terminais) quando se verificam reacções entre grupos terminais. Desta forma, resulta uma equação diferencial de derivadas parciais para a transformada discreta da distribuição vectorial do número de moléculas de polímero. A integração desta equação pelo método das características permite obter a distribuição de graus de polimerização e seus momentos.

Com base neste modelo foram obtidas soluções analíticas descritivas da policondensação irreversível de sistemas com particular importância. É o caso dos trabalhos de Kuchanov e Pis'men (1972a, 1972b) em que é feita a análise da influência da variação da reactividade dos grupos terminais na localização do ponto de gelificação (do glicerol com um diácido por exemplo). No trabalho de Kuchanov e Povolotskaya (1982) é analisada a policondensação de um monómero multifuncional com efeitos de substituição nos seus grupos terminais. A comparação das previsões obtidas por este método cinético com as da teoria de equilíbrio dos processos ramificados mostrou que os dois métodos podem não ser

quantitativamente equivalentes. A possibilidade de extensão deste método rigoroso de modelização das polimerizações não lineares irreversíveis ao estado de pós-gelificação foi feita por Dusek (1979).

A formação de uma rede polimérica pode em princípio ser simulada através do método de Monte Carlo (ver por exemplo Mikes e Dusek, 1982). Neste caso, o crescimento das cadeias é simulado juntando duas moléculas escolhidas aleatoriamente. A ordem pela qual as moléculas entram na cadeia é tida em conta mantendo-se portanto a equivalência com a teoria cinética. O tamanho das moléculas é seguido ao longo da conversão e nas proximidades do ponto de gelificação o crescimento da maior molécula do sistema aumenta bruscamente. Este comportamento corresponde à gelificação e, para conversões superiores, a maior molécula presente no sistema constitui a fracção de gel. O método de Monte Carlo simula sistemas finitos e cada simulação independente pode produzir distribuições diferentes. Os dados obtidos nas diversas simulações estão sujeitos a uma certa dispersão nos seus valores, facto que se torna particularmente importante na proximidade do ponto de gelificação. Para além disso, a extensão da simulação a sistemas infinitos é obtida através de um processo de extrapolação estatística. Desta forma, às simulações pelo método de Monte Carlo estão sempre associados problemas de precisão numérica nos seus resultados. A quantidade de memória computacional associada à realização destas simulações pode também constituir um factor limitativo ao seu uso. A resolução dos sistemas de equações diferenciais associadas à teoria cinética, embora matematicamente mais complexa, é preferível ao método de Monte Carlo.

Modernamente foi introduzida a modelização da formação de uma rede de polímero através da sua simulação no espaço por um processo de percolação. Apesar dos argumentos apontados a favor desta teoria, como por exemplo o facto do espaço considerado na simulação ser uma forma de representar correctamente a realidade física, é considerado pela maioria dos especialistas (ver por exemplo Gordon (1984) e Dusek (1992)) que este método é ainda bastante pobre na descrição destes fenómenos. As deficiências associadas a este método são atribuídas ao facto de as reacções de polimerização ocorrerem em meio contínuo, que não é correctamente reproduzido através da rede de percolação.

Às previsões rigorosas que é possível obter por intermédio do método cinético é geralmente associada, (ver por exemplo Dusek, 1991) a complexidade matemática da resolução das equações diferenciais envolvidas, principalmente se estas tiverem de ser escritas para cada caso particular que se pretenda estudar. No trabalho de Costa e Dias (1994) é proposta uma generalização do método cinético introduzido por Kuchanov e colaboradores, com aplicação a uma polimerização (policondensação ou poliadição) irreversível em geral, antes e depois da gelificação. A informação relevante são os coeficientes estequiométricos dos diversos grupos

nas reacções que constituem o esquema cinético considerado para a polimerização. As equações do modelo não têm que ser escritas para cada caso que se pretenda estudar. Um programa de computador permite simular o sistema desejado uma vez introduzidos os dados referentes à estequiometria das reacções, tipo de reactor e condições iniciais. A componente numérica deste tratamento é essencial porque a maior parte dos sistemas reais de polimerização não apresentam soluções analíticas devido aos esquemas cinéticos complexos que é necessário considerar e/ou devido à operação em reactores abertos ou semi-fechados.

No trabalho de Costa e Dias é também apresentada a solução para um problema que até há pouco tempo se pensava não ser possível resolver (ver Dusek, 1991): a obtenção da estrutura e propriedades elásticas do gel por um método cinético.

Em qualquer um dos casos (distribuição de graus de polimerização ou obtenção das propriedades elásticas do gel), a informação relevante na formulação do modelo é o conjunto dos coeficientes estequiométricos envolvidos nas reacções do processo. Por esta razão, o método proposto por Costa e Dias será designado de "método estequiométrico". Neste capítulo é feita a apresentação do método estequiométrico, nomeadamente das equações necessárias ao desenvolvimento de um programa de computador usado na simulação de uma polimerização irreversível em geral. A componente numérica introduzida por este método é um ponto essencial e por isso serão discutidos pormenores relacionados com a sua implementação. A policondensação de um monómero multifuncional com efeitos de substituição e o processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária servirão como exemplos ilustrativos do uso do programa de computador desenvolvido.

1.2 NOTAÇÃO USADA NA DESCRIÇÃO DE UM PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

Antes de passarmos à apresentação do método estequiométrico é conveniente definir a notação usada ao longo deste trabalho na descrição de um processo de polimerização.

A constituição de cada molécula é dada pelos seus vectores de graus de polimerização em termos de motivos repetitivos $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_{N_x}]$ cujo número máximo presente no sistema é portanto N_x , do número de grupos terminais $\mathbf{a} = [a_1, a_2, \dots, a_{N_A}]$ (número máximo N_A) e do número grupos de ligação $\mathbf{v} = [v_1, v_2, \dots, v_{N_v}]$ (número máximo N_v). Uma molécula com esta constituição é genericamente designada por $P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ e a respectiva concentração molar representa-se por $P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$. Os motivos, grupos terminais e grupos de ligação de diferentes tipos que é possível distinguir representam-se respectivamente por \mathbf{X}_m ($m = 1, N_x$), \mathbf{A}_k ($k = 1, N_A$) e \mathbf{V}_j ($j = 1, N_v$). As respectivas concentrações molares são dadas por X_m , A_k e V_j .

Por exemplo, na formação do Nylon 6,6 a partir do ácido adípico e hexametileno diamina, é possível identificar dois tipos de motivos repetitivos. Um deles corresponde ao ácido adípico que é $\mathbf{X}_1 = -(\text{CH}_2)_4 -$ e o outro é o da hexametileno diamina $\mathbf{X}_2 = -(\text{CH}_2)_6 -$. Por outro lado, a polimerização verifica-se por reacção entre os grupos reactivos (terminais) ácido $\mathbf{A}_1 = -\text{COOH}$ e amina $\mathbf{A}_2 = -\text{NH}_2$ com formação de um grupo de ligação amida $\mathbf{V}_1 = -\text{CONH}-$. Nesta notação, a concentração molar de ácido adípico corresponde a $P([2,0],[1,0],[0])$, enquanto a de hexametileno diamina é dada por $P([0,2],[0,1],[0])$. Durante a polimerização verifica-se o crescimento do tamanho das moléculas por incorporação destes monómeros ou combinação entre moléculas mais pequenas.

A transformada discreta da distribuição vectorial do número de moléculas $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ define-se da seguinte forma:

$$\bar{P}(\alpha, \xi, \varphi) = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \alpha_1^{a_1} \dots \alpha_{N_A}^{a_{N_A}} \xi_1^{x_1} \dots \xi_{N_X}^{x_{N_X}} \varphi_1^{v_1} \dots \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.2.1)$$

A massa molecular de cada espécie molecular é obtida somando a contribuição dos diversos grupos nela presentes:

$$M_p(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = \sum_{m=1}^{N_X} x_m M_{X_m} + \sum_{j=1}^{N_V} v_j M_{V_j} + \sum_{i=1}^{N_A} a_i M_{A_i} \quad (1.2.2)$$

A função geradora dos momentos quanto à massa molecular é definida por:

$$\bar{P}_M(\mu) = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \mu^{M_p(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})} P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.2.3)$$

Da relação (1.2.2) é claro que as duas transformadas discretas se relacionam por:

$$\begin{aligned} \bar{P}_M(\mu) &= \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \mu^{a_1 M_{A_1} + \dots + x_1 M_{X_1} + \dots + v_{N_V} M_{V_{N_V}}} P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \\ &= \bar{P}(\mu^{M_{A_1}}, \dots, \mu^{M_{X_1}}, \dots, \mu^{M_{V_{N_V}}}) \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

As massas moleculares médias em número, \bar{M}_n , em peso \bar{M}_w , e "z" \bar{M}_z , definem-se respectivamente através das expressões (1.2.5), (1.2.6) e (1.2.7). Nessas expressões, λ_{M_k} representa o momento de ordem k da distribuição vectorial de número de moléculas quanto à massa molecular, definido conforme a expressão (1.2.8).

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} M_p(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})}{\sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})} = \frac{\lambda_{M_1}}{\lambda_{M_0}} \quad (1.2.5)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} M_p^2(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})}{\sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} M_p(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})} = \frac{\lambda_{M_2}}{\lambda_{M_1}} \quad (1.2.6)$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} M_p^3(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})}{\sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} M_p^2(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})} = \frac{\lambda_{M_3}}{\lambda_{M_2}} \quad (1.2.7)$$

$$\lambda_{M_k} = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} M_p^k(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = \frac{\partial^k \bar{P}_M}{\partial (\log \mu)^k} \Big|_{\mu=1} \quad (1.2.8)$$

Da equação (1.2.4) resulta que os momentos da distribuição de massas moleculares se relacionam com os momentos da distribuição do número de moléculas. Assim, para o momento de ordem zero:

$$\lambda_{M_0} = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = \bar{P}(1_{N_A}, 1_{N_X}, 1_{N_V}) \quad (1.2.9)$$

Representando os momentos de primeira ordem da distribuição do número de moléculas em ordem a grupos terminais, motivos e grupos de ligação respectivamente por:

$$\lambda_{A_i} = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} a_i P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} \Big|_{\alpha=1_{N_A}, \xi=1_{N_X}, \varphi=1_{N_V}} \quad (1.2.10)$$

$$\lambda_{X_m} = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} x_m P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \xi_m} \Big|_{\alpha=1_{N_A}, \xi=1_{N_X}, \varphi=1_{N_V}} \quad (1.2.11)$$

$$\lambda_{v_j} = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} v_j P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \phi_j} \right|_{\alpha=1_{N_A}, \xi=1_{N_X}, \varphi=1_{N_V}} \quad (1.2.12)$$

resulta para o momento de primeira ordem da distribuição de massa molecular:

$$\begin{aligned} \lambda_{M_1} &= \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} M_p(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \\ &= \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{N_A} a_i M_{A_i} + \sum_{m=1}^{N_X} x_m M_{X_m} + \sum_{j=1}^{N_V} v_j M_{V_j} \right) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \\ &= \sum_{i=1}^{N_A} M_{A_i} \lambda_{A_i} + \sum_{m=1}^{N_X} M_{X_m} \lambda_{X_m} + \sum_{j=1}^{N_V} M_{V_j} \lambda_{V_j} \end{aligned} \quad (1.2.13)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{M_2} &= \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} M_p^2(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \\ &= \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{N_A} a_i M_{A_i} + \sum_{m=1}^{N_X} x_m M_{X_m} + \sum_{j=1}^{N_V} v_j M_{V_j} \right)^2 P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \\ &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} M_{A_i} M_{A_j} \lambda_{A_i A_j} + \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_X} M_{X_m} M_{X_n} \lambda_{X_m X_n} + \sum_{j=1}^{N_V} \sum_{k=1}^{N_V} M_{V_j} M_{V_k} \lambda_{V_j V_k} \\ &\quad + 2 \left(\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_X} M_{A_i} M_{X_j} \lambda_{A_i X_j} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_V} M_{A_i} M_{V_j} \lambda_{A_i V_j} + \sum_{i=1}^{N_X} \sum_{j=1}^{N_V} M_{X_i} M_{V_j} \lambda_{X_i V_j} \right) \end{aligned} \quad (1.2.14)$$

em que, por exemplo $\lambda_{A_i A_j}$, representa um momento de segunda ordem relativamente a grupos terminais (ver equação (1.2.15)). A definição dos restantes momentos de segunda ordem envolvidos em (1.2.14) é perfeitamente análoga.

$$\lambda_{A_i A_j} = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} a_i a_j P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = \left. \frac{\partial^2 \bar{P}}{\partial \log \alpha_i \partial \log \alpha_j} \right|_{\alpha=1_{N_A}, \xi=1_{N_X}, \varphi=1_{N_V}} \quad (1.2.15)$$

A obtenção dos momentos de ordem três e seguintes para a distribuição de massas moleculares é perfeitamente análoga (desenvolvimento de um trinómio de Newton). Em geral o momento de ordem n da distribuição de massa molecular envolve combinações dos diversos momentos da mesma ordem para a distribuição do número de moléculas. Por uma questão de compactação é conveniente definir os momentos da distribuição do número de moléculas de uma forma vectorial:

$$\begin{aligned} \lambda(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_X, \mathbf{n}_V) &= \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} a_1^{n_{A_1}} \dots x_1^{n_{X_1}} \dots v_{N_V}^{n_{V_{N_V}}} P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \\ &= \frac{\partial^{n_{A_1} + \dots + n_{X_1} + \dots + n_{V_{N_V}}} \bar{P}}{\partial(\log \alpha_1)^{n_{A_1}} \dots \partial(\log \xi_1)^{n_{X_1}} \dots \partial(\log \varphi_{N_V})^{n_{V_{N_V}}}} \Big|_{\alpha=1_{N_A}, \xi=1_{N_X}, \varphi=1_{N_V}} \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

Os momentos de primeira ordem λ_{A_i} , λ_{X_m} e λ_{V_j} representam também as concentrações de grupos terminais, motivos repetitivos e grupos de ligações pertencentes a moléculas finitas, ou seja, ao sol. A fracção mássica de sol pode portanto ser obtida de:

$$w_s = \lambda_{M_1} = \sum_{i=1}^{N_A} M_{A_i} \lambda_{A_i} + \sum_{m=1}^{N_X} M_{X_m} \lambda_{X_m} + \sum_{j=1}^{N_V} M_{V_j} \lambda_{V_j} \quad (1.2.17)$$

As unidades repetitivas podem ser pré-polímeros, ou seja, pode existir uma pré-distribuição de massas moleculares dentro da classe das unidades repetitivas. É o caso da formação de um poliuretano com presença de um poliálcool (poliéster ou poliéter) sujeito a uma determinada distribuição inicial de massa molecular. Para cada unidade repetitiva, \mathbf{X}_m será definida uma distribuição interna de massa molecular dada por $\Omega_{X_{mj}}$ que representa a fracção molar da subespécie \mathbf{X}_{mj} do monómero \mathbf{X}_m com massa molecular $M_{X_{mj}}$. Neste caso a transformada discreta da distribuição de massa molecular é dada por (ver demonstração em Costa e Dias, 1994):

$$\bar{P}_M(\mu) = \bar{P}(\mu^{M_{A_1}}, \dots, \mu^{M_{A_{N_A}}}, \bar{\Omega}_{X_1}, \dots, \bar{\Omega}_{X_{N_X}}, \mu^{M_{V_1}}, \dots, \mu^{M_{V_{N_V}}}) \quad (1.2.18)$$

Uma aplicação particular destes aspectos pode ser encontrada no terceiro capítulo deste trabalho.

Nas reacções em que não há libertação de subprodutos (por exemplo formação de um poliuretano na ausência de água ou cura de um epóxido com uma amina) a massa molecular das espécies individuais pode ser inteiramente atribuída aos motivos repetitivos e portanto $M_{A_i} = 0$

e $M_{V_j} = 0$. Quando na reacção de um determinado grupo terminal A_i há a libertação de um subproduto (por exemplo, água na formação de uma poliamida) este processo pode ser contabilizado fazendo M_{A_i} igual à diminuição de massa molecular nessa reacção. No exemplo anterior da reacção do ácido adípico com hexametileno diamina seria $M_{X_1} = 146$, $M_{X_2} = 116$, $M_{A_1} = 18$ (ou $M_{A_2} = 18$) e $M_{V_1} = 0$. Este procedimento evita a avaliação dos momentos da distribuição de número de moléculas relativamente ao número de grupos de ligação.

A distribuição $P_X(x)$ quanto ao grau de polimerização global x , definido como a soma dos graus de polimerização parciais:

$$x = \sum_{n=1}^{N_X} x_n \quad (1.2.19)$$

é dada por:

$$P_X(x) = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X-1}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} P(a_1, \dots, x_1, \dots, x_{N_X-1}, x - x_1 - \dots - x_{N_X-1}, v_1, \dots, v_{N_V}) \quad (1.2.20)$$

a transformada discreta desta distribuição relaciona-se directamente com a transformada discreta da distribuição de número de moléculas dado que:

$$\begin{aligned} \bar{P}_X(\xi) &= \\ &= \sum_{x=0}^{\infty} \xi^x \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X-1}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} P(a_1, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X-1}, x - x_1 - \dots - x_{N_X-1}, \dots, v_{N_V}) \\ &= \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \xi^{x_1 + \dots + x_{N_X}} P(a_1, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X}, v_1, \dots, v_{N_V}) \\ &= \bar{P}(1_{N_A}, \xi, \dots, \xi, 1_{N_V}) \end{aligned} \quad (1.2.21)$$

Da mesma forma, uma distribuição marginal $P_{X_k}(x_k)$ relativamente a um determinado tipo de motivo x_k define-se por:

$$P_{X_k}(x_k) = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{k-1}=0}^{\infty} \sum_{x_{k+1}=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} P(a_1, \dots, x_1, \dots, x_{N_X}, \dots, v_{N_V}) \quad (1.2.22)$$

A transformada discreta desta distribuição relaciona-se com a transformada discreta da distribuição de número de moléculas por:

$$\bar{P}_{X_k}(\xi_k) = \bar{P}(\mathbf{1}_{N_A}, [1, \dots, 1, \xi_k, 1, \dots, 1], \mathbf{1}_{N_V}) \quad (1.2.23)$$

A distribuição de graus de polimerização marginal em número relativamente ao motivo X_k é definida por:

$$P_n(x_k) = \frac{P_{X_k}(x_k)}{\sum_{x_k=0}^{\infty} P_{X_k}(x_k)} = \frac{P_{X_k}(x_k)}{\bar{P}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{1}_{N_X}, \mathbf{1}_{N_V})} \quad (1.2.24)$$

Esta distribuição representa a probabilidade de uma molécula ter grau de polimerização x_k relativamente ao motivo X_k .

Da mesma forma, a distribuição de graus de polimerização marginal em peso relativamente ao motivo X_k é definida por:

$$P_w(x_k) = \frac{x_k P_{X_k}(x_k)}{\sum_{x_k=0}^{\infty} x_k P_{X_k}(x_k)} = \frac{x_k P_{X_k}(x_k)}{\left. \frac{\partial \bar{P}(\alpha, \xi, \varphi)}{\partial \log \xi_k} \right|_{\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{1}_{N_X}, \mathbf{1}_{N_V}}} \quad (1.2.25)$$

Esta distribuição representa a probabilidade de um motivo X_k pertencer a uma molécula com grau de polimerização x_k relativamente ao motivo X_k .

A fracção mássica de moléculas com grau de polimerização x_k relativamente ao motivo X_k é dada por:

$$w_{P_{X_k}} = M_{P_{X_k}} P(x_k) \quad (1.2.26)$$

Das definições anteriores, fica claro que a obtenção das distribuições ou propriedades médias do polímero passa pela obtenção da transformada discreta da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas. Na secção seguinte são apresentados os princípios matemáticos que conduzem à obtenção dessa transformada. Será também descrita a forma como estes cálculos podem ser implementados numericamente através do desenvolvimento de um programa de computador.

1.3 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA E EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DO MÉTODO ESTEQUIOMÉTRICO

1.3.1 Transformada discreta da distribuição de graus de polimerização.

Consideremos a reacção química entre um grupo terminal (reactivo) A_i , ligado a um motivo repetitivo X , e outro grupo terminal A_j , ligado ao motivo Y noutra molécula. Consideremos também que nesta reacção se forma um grupo de ligação V_{ij} entre os dois motivos repetitivos. Genericamente, a variação do número de grupos terminais do tipo A_k ligados ao motivo X devida a esta reacção será chamada de v_{ijk} . Da mesma forma, o número de grupos terminais do mesmo tipo ligados ao motivo Y varia nesta reacção de v_{jik} . A estequiometria de cada reacção fica portanto definida conhecendo os vectores de variação do número de grupos, constituídos pelos coeficientes estequiométricos de todos os grupos:

$$v_{ij} = [v_{ij1}, v_{ij2}, \dots, v_{ijN_A}] \quad (1.3.1)$$

$$v_{ji} = [v_{ji1}, v_{ji2}, \dots, v_{jiN_A}] \quad (1.3.2)$$

Nesta notação, os dois primeiros índices de cada coeficiente estequiométrico informam acerca dos grupos que reagem, a sua ordem indica qual o motivo em que se verifica a variação, o terceiro índice refere-se ao grupo cujo número varia (figura 1.3.1).

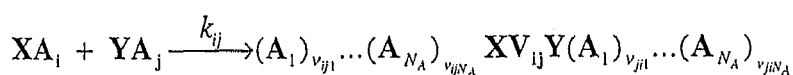


Figura 1.3.1 Descrição da variação do número de grupos terminais numa reacção genérica de A_i com A_j e formação de uma ligação entre os motivos V_{ij} .

O conceito de coeficiente estequiométrico aparece já relatado num trabalho não publicado do LSRE (ver Fernandes e Ramos, 1988). Por exemplo, no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina (sistema estudado em particular à frente) existem $N_X = 2$ motivos repetitivos: um ao qual pertencem duas aminas primárias (X_1) e o outro onde existem quatro grupos epóxido (X_2). Por outro lado, definem-se cinco tipos de grupos terminais, ou seja $N_A = 5$. Quando uma amina primária (A_1) reage com um grupo epóxido (A_2) é transformada numa amina secundária (A_3) ainda ligada a X_1 . Em simultâneo verifica-se a formação de um grupo hidroxilo secundário (A_4) em X_2 . Os vectores da variação do número de grupos desta reacção são portanto: $v_{12} = [-1, 0, 1, 0, 0]$ e $v_{21} = [0, -1, 0, 1, 0]$. As restantes reacções deste processo serão analisadas em detalhe posteriormente.

Os coeficientes estequiométricos globais de cada reacção indicam a variação global de um determinado tipo de grupo nessa reacção, independentemente da unidade repetitiva a que esse tipo de grupo está ligado, ou seja, define-se uma matriz simétrica de coeficientes estequiométricos dada por:

$$\omega_{ij} = \omega_{ji} = v_{ij} + v_{ji} \quad (1.3.3)$$

A constante cinética aparente bimolecular de reacção entre os grupos A_i e A_j designa-se por $k_{ij} = k_{ji}$ e é definida como sendo a velocidade de formação das ligações V_{ij} dividida pela concentração dos grupos A_i e A_j . A constante cinética, k_{ij} pode depender da concentração de catalisadores ou mesmo da dos grupos terminais.

Uma molécula de polímero com constituição global $P(a, x, v)$ forma-se por reacção de A_i com A_j , quando da combinação das moléculas de polímero que transportam A_i e A_j resulta precisamente $P(a, x, v)$:

$$P(a_1 - a'_1 - \omega_{ij1}, \dots, a_{N_A} - a'_{N_A} - \omega_{ijN_A}, x_1 - x'_1, \dots, x_{N_X} - x'_{N_X}, v_1 - v'_1, \dots, v_{ij} - v'_{ij} - 1, \dots, v_{N_V} - v'_{N_V}) \\ + P(a'_1, \dots, a'_{N_A}, x'_1, \dots, x'_{N_X}, v'_1, \dots, v'_{ij}, \dots, v'_{N_V}) \xrightarrow{(a_i - a'_i - \omega_{ij})a'_j k_{ij}} P(a_1, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X}, v_1, \dots, v_{N_V}) \quad (1.3.4)$$

A destruição de $P(a, x, v)$, por uma reacção deste tipo, verifica-se quando um dos seus grupos activos A_i reage com outro A_j pertencente a qualquer outra molécula:

$$P(a_1, \dots, a_i, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X}, v_1, \dots, v_{N_V}) + A_j \xrightarrow{a_i A_j k_{ij}} P(a'_1, \dots, a'_{N_A}, x'_1, \dots, x'_{N_X}, v'_1, \dots, v'_{N_X}) \quad (1.3.5)$$

A velocidade de formação de moléculas $P(a, x, v)$ por este processo é portanto dada por:

$$R_{P(a, x, v)}^{AA_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{a'_1=0}^{a_1 - \omega_{ij1}} \dots \sum_{a'_{N_A}=0}^{a_{N_A} - \omega_{ijN_A}} \sum_{x'_1=0}^{x_1} \dots \sum_{x'_{N_X}=0}^{x_{N_X}} \\ \dots \sum_{v'_1=0}^{v_1} \dots \sum_{v'_{ij}=0}^{v_{ij}-1} \sum_{v'_{N_V}=0}^{v_{N_V}} \left[k_{ij} (a_i - a'_i - \omega_{ij}) a'_j P(a - a' - \omega_{ij}, x - x', v - v' - \delta_{v_{ij}}) P(a', x', v') \right] \\ - k_{ij} A_j a_i P(a, x, v) \quad (1.3.6)$$

De modo a facilitar a escrita das equações foi aqui introduzido o seguinte vector auxiliar:

$$\delta_{v_{ij}} = [v_1 = 0, \dots, v_{ij-1} = 0, v_{ij} = 1, v_{ij+1} = 0, \dots, v_{N_V} = 0] \quad (1.3.7)$$

A aplicação da forma vectorial da transformada discreta definida anteriormente, à equação (1.3.6) resulta em:

$$\begin{aligned} \bar{R}_p^{AA_{ij}}(\alpha, \xi, \varphi) = & \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \alpha_1^{a_1} \dots \alpha_{N_A}^{a_{N_A}} \xi_1^{x_1} \dots \xi_{N_X}^{x_{N_X}} \varphi_1^{v_1} \dots \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} \\ & \left[\left[\sum_{a'=0}^{a-\omega_{ij}} \sum_{x'=0}^{x-\omega_{ij}} \sum_{v'=0}^{v-\delta_{v_{ij}}} \frac{1}{2} k_{ij} (a_i - a'_i - \omega_{iji}) a'_j P(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') P(\mathbf{a} - \mathbf{a}' - \omega_{ij}, \mathbf{x} - \mathbf{x}', \mathbf{v} - \mathbf{v}' - \delta_{v_{ij}}) \right] \right. \\ & \left. - k_{ij} a_i A_j P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \right] \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

A manipulação algébrica da equação anterior, em conjunto com as mudanças de variável (1.3.9)-(1.3.11) resulta na equação (1.3.12):

$$\mathbf{a}'' = \mathbf{a} - \mathbf{a}' - \omega_{ij} \quad (1.3.9)$$

$$\mathbf{x}'' = \mathbf{x} - \mathbf{x}' \quad (1.3.10)$$

$$\mathbf{v}'' = \mathbf{v} - \mathbf{v}' - \delta_{v_{ij}} \quad (1.3.11)$$

$$\begin{aligned} \bar{R}_p^{AA_{ij}} = & k_{ij} \left\{ \frac{1}{2} \varphi_{ij} \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{ijk}} \sum_{a'=0}^{\infty} \sum_{x'=0}^{\infty} \sum_{v'=0}^{\infty} a'_j \alpha_1^{a'_1} \dots \alpha_{N_A}^{a'_{N_A}} \xi_1^{x'_1} \dots \xi_{N_X}^{x'_{N_X}} \right. \\ & \varphi_1^{v'_1} \dots \varphi_{N_V}^{v'_{N_V}} P(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') \sum_{a''=0}^{\infty} \sum_{x''=0}^{\infty} \sum_{v''=0}^{\infty} a''_i \alpha_1^{a''_1} \dots \alpha_{N_A}^{a''_{N_A}} \xi_1^{x''_1} \dots \xi_{N_X}^{x''_{N_X}} \varphi_1^{v''_1} \dots \varphi_{N_V}^{v''_{N_V}} P(\mathbf{a}'', \mathbf{x}'', \mathbf{v}'') \\ & \left. - A_j \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} a_i \alpha_1^{a_1} \dots \alpha_{N_A}^{a_{N_A}} \xi_1^{x_1} \dots \xi_{N_X}^{x_{N_X}} \varphi_1^{v_1} \dots \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \right\} \end{aligned} \quad (1.3.12)$$

De acordo com as propriedades da transformada discreta definida anteriormente, esta expressão pode ser reescrita como:

$$\bar{R}_p^{AA_{ij}} = k_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} \left(\frac{\bar{\omega}_{ij}}{2} \varphi_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_j} - A_j \right) \quad (1.3.13)$$

sendo:

$$\bar{\omega}_{ij}(\alpha) = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{ijk}} = \bar{v}_{ij} \bar{v}_{ji} \quad (1.3.14)$$

Existem reacções entre grupos terminais que não conduzem necessariamente à formação de uma ligação intermolecular entre as moléculas a que pertencem. Um caso típico deste tipo de reacções é a ciclização intramolecular. A variação do número de grupos terminais de um motivo \mathbf{X} quando o grupo \mathbf{A}_i reage por um processo deste tipo é dada pelo vector:

$$\mathbf{v}_i^* = [v_{i1}^*, v_{i2}^*, \dots, v_{iN_A}^*] \quad (1.3.15)$$

A velocidade de reacção deste processo é dada por $k_i^* A_i$ em que k_i^* representa a constante cinética aparente. Esta constante, pode ser função da concentração de outros grupos terminais como acontece por exemplo quando estamos na presença de uma reacção bimolecular.

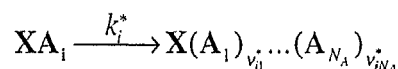


Figura (1.3.2) Descrição da variação do número de grupos numa reacção em que o grupo terminal \mathbf{A}_i reage sem formação de ligação intermolecular.

Uma molécula de polímero $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ é produzida por este processo sempre que se verifique a reacção nas condições da equação (1.3.16):

$$P(\mathbf{a} - \mathbf{v}_i^*, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \xrightarrow{a_i k_i^*} P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.3.16)$$

Sendo destruída quando reage pelo mesmo processo, conforme a equação (1.3.17):

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \xrightarrow{a_i k_i^*} P(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') \quad (1.3.17)$$

Analogamente ao caso anterior, a transformada discreta da velocidade deste processo é dada por:

$$\bar{R}_p^{A_i}(\alpha, \xi, \varphi) = k_i^* \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \prod_{m_1=1}^{N_A} \alpha_{m_1}^{a_{m_1}} \prod_{m_2=1}^{N_X} \xi_{m_2}^{x_{m_2}} \prod_{m_3=1}^{N_V} \varphi_{m_3}^{v_{m_3}} a_i [P(\mathbf{a} - \mathbf{v}_i^*, \mathbf{x}, \mathbf{v}) - P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})] \quad (1.3.18)$$

Da mesma forma, manipulando algebricamente e aplicando as propriedades da transformada discreta, resulta que:

$$\bar{R}_p^{A_i} = k_i^* \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) \quad (1.3.19)$$

sendo:

$$\bar{v}_i^*(\alpha) = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ik}^*} \quad (1.3.20)$$

A equação global de velocidade para a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização resulta da consideração de todas as reacções possíveis, ou seja:

$$\bar{R}_p(\alpha, \xi, \varphi) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} \left(\frac{1}{2} \bar{\omega}_{ij} \varphi_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_j} - A_j \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* (\bar{v}_i^* - 1) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} \quad (1.3.21)$$

Da consideração do balanço material às espécies poliméricas num determinado tipo de reactor em conjunto com a lei de velocidade (1.3.21) resulta uma equação de derivadas parciais para $\bar{P}(\alpha, \xi, \varphi)$. A equação de balanço será escrita para reactor perfeitamente agitado em regime transitório pois os reactores fechado, semi-fechado ou pistão são seus casos particulares:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{P}}{\partial t} &= \bar{R}_p - R_{V_L} \bar{P} + \frac{\bar{P}_F(t) - \bar{P}}{\tau} \\ &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} \left(\frac{1}{2} \bar{\omega}_{ij} \varphi_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_j} - A_j \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* (\bar{v}_i^* - 1) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} - R_{V_L} \bar{P} + \frac{\bar{P}_F(t) - \bar{P}}{\tau} \end{aligned} \quad (1.3.22)$$

A condição inicial para esta equação é dada por:

$$\bar{P}|_{t=0} = \bar{P}_0(\alpha, \xi, \varphi) \quad (1.3.23)$$

A variação do volume de reacção devida a reacção química pode ser contabilizada entrando em conta com as variações molares devidas a reacções entre grupos terminais:

$$\begin{aligned} \frac{d \log V_L}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_i A_j \eta_{ij} + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* A_i \eta_i^* + \frac{Q_F(t) - Q(t)}{V_L} \\ &= R_{V_L} + \frac{Q_F(t) - Q(t)}{V_L} \end{aligned} \quad (1.3.24)$$

Nesta expressão, η_{ij} e η_i^* representam as variações de volume por mole de grupo de referência consumido na respectiva reacção química. O tempo de passagem $\tau(t)$ é definido como sendo a razão entre o volume de reagentes V_L e o caudal de entrada $Q_F(t)$.

De acordo com o princípio da igual reactividade e das definições anteriores, a lei de velocidade para grupos terminais é dada por:

$$R_{A_i} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \omega_{ijk} A_i A_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* v_{ik}^* A_i \quad (1.3.25)$$

Da mesma forma que para as espécies poliméricas, a introdução desta lei de velocidade nos respectivos balanços materiais dos grupos terminais resulta em:

$$\frac{dA_k}{dt} = R_{A_k} + \frac{A_{k_F}(t) - A_k}{\tau} - R_{V_L} A_k \quad (1.3.26)$$

sendo a condição inicial para cada tipo de grupo terminal:

$$A_k|_{t=0} = A_{k_0} \quad (1.3.27)$$

1.3.2 Integração pelo método das características.

A integração da equação (1.3.22) permite obter a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização, ou seja, trata-se de obter a solução de uma equação diferencial não linear de primeira ordem de derivadas parciais. Devido à forma como a variável independente t aparece na equação (1.3.22), é possível obter a sua solução por intermédio de uma adaptação especial do método das características (Courant e Hilbert, 1962 ou Aris e Amundson, 1973). O primeiro passo é a definição, a partir da equação (1.3.22), da função:

$$F(\alpha, \xi, \varphi, t, \bar{P}, \Lambda, \Lambda_i) = \Lambda_i - \bar{R}_p - \frac{\bar{P}_F - \bar{P}}{\tau} + R_{V_L} \bar{P} = 0 \quad (1.3.28)$$

Nesta equação foram introduzidas as variáveis auxiliares:

$$\Lambda_i = \frac{\partial \bar{P}}{\partial t} = \Lambda_i(\alpha, \xi, \varphi, t) \quad (1.3.29)$$

$$\Lambda_i = \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} = \Lambda_i(\alpha, \xi, \varphi, t) \quad i = 1, N_A \quad (1.3.30)$$

Introduzido o parâmetro s , as curvas características são definidas por:

$$\frac{d \log \alpha_i}{ds} = \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} \quad i = 1, N_A \quad (1.3.31)$$

$$\frac{d \log \xi_n}{ds} = 0 \quad n = 1, N_X \quad (1.3.32)$$

$$\frac{d \log \varphi_m}{ds} = 0 \quad m = 1, N_V \quad (1.3.33)$$

$$\frac{dt}{ds} = \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} = 1 \quad (1.3.34)$$

Note-se que as igualdades (1.3.32) e (1.3.33) resultam do facto de na equação (1.3.22) não aparecerem envolvidas as derivadas de \bar{P} em ordem a ξ ou φ .

A função definida por (1.3.28) é uma função composta porque na realidade as variáveis independentes são α, ξ, φ e t (as variáveis em tipo grego devem ser entendidos como vectores de parâmetros quando não subscritos), sendo portanto:

$$F = F(\alpha, \xi, \varphi, t) \quad (1.3.35)$$

$$dF = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\partial F}{\partial \log \alpha_i} d \log \alpha_i + \sum_{n=1}^{N_X} \frac{\partial F}{\partial \log \xi_n} d \log \xi_n + \sum_{m=1}^{N_Y} \frac{\partial F}{\partial \log \varphi_m} d \log \varphi_m + \frac{\partial F}{\partial t} dt = 0 \quad (1.3.36)$$

Derivando a função F em ordem a $\log \alpha_k$ (como função composta) resulta que:

$$\frac{\partial F}{\partial \log \alpha_k} + \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \log \alpha_k} + \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \log \alpha_k} + \frac{\partial F}{\partial \bar{P}} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_k} = 0 \quad (1.3.37)$$

Tendo em conta as definições dadas por (1.3.29) e (1.3.30), fica:

$$\frac{\partial \Lambda_i}{\partial \log \alpha_k} = \frac{\partial^2 \bar{P}}{\partial \log \alpha_k \partial \log \alpha_i} = \frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_i} \quad (1.3.38)$$

$$\frac{\partial \Lambda_i}{\partial \log \alpha_k} = \frac{\partial^2 \bar{P}}{\partial \log \alpha_k \partial t} = \frac{\partial \Lambda_k}{\partial t} \quad (1.3.39)$$

Desta forma, (1.3.37) pode ser reescrita como:

$$\sum_{i=1}^{N_A} \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} \frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_i} + \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} \frac{\partial \Lambda_k}{\partial t} = - \frac{\partial F}{\partial \log \alpha_k} - \frac{\partial F}{\partial \bar{P}} \Lambda_k \quad (1.3.40)$$

De acordo com (1.3.30) e devido ao parâmetro s introduzido verifica-se:

$$F = F(\alpha(s), \xi(s), \varphi(s), t(s)) = F(s) \quad (1.3.41)$$

$$\frac{d\Lambda_k}{ds} = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_i} \frac{d \log \alpha_i}{ds} + \sum_{n=1}^{N_X} \frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \xi_n} \frac{d \log \xi_n}{ds} + \sum_{m=1}^{N_Y} \frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \varphi_m} \frac{d \log \varphi_m}{ds} + \frac{\partial \Lambda_k}{\partial t} \frac{dt}{ds} \quad (1.3.42)$$

Tendo em conta as igualdades (1.3.31)-(1.3.34) a equação (1.3.42) pode escrever-se da seguinte forma:

$$\frac{d\Lambda_k}{ds} = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_i} \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} + \frac{\partial \Lambda_k}{\partial t} \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} \quad (1.3.43)$$

Recorrendo à relação (1.3.40), a equação (1.3.43) escreve-se:

$$\frac{d\Lambda_k}{ds} = -\frac{\partial F}{\partial \log \alpha_k} - \frac{\partial F}{\partial \bar{P}} \Lambda_k \quad (1.3.44)$$

Sobre as características é também válida a relação:

$$\frac{d\bar{P}}{ds} = \sum_{i=1}^{N_A} \Lambda_i \frac{d \log \alpha_i}{ds} + \Lambda_i \frac{dt}{ds} \quad (1.3.45)$$

que de acordo com as igualdades (1.3.31)-(1.3.34) se transforma em:

$$\frac{d\bar{P}}{ds} = \sum_{i=1}^{N_A} \Lambda_i \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} + \Lambda_i \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} \quad (1.3.46)$$

Depois de ter sido tomada em conta a relação (1.3.34), o sistema de equações diferenciais ordinárias que permite calcular a transformada discreta da distribuição em graus de polimerização é:

$$\frac{d \log \alpha_i}{dt} = \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} \quad i = 1, N_A \quad (1.3.47)$$

$$\frac{d\Lambda_k}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial \log \alpha_k} - \frac{\partial F}{\partial \bar{P}} \Lambda_k \quad k = 1, N_A \quad (1.3.48)$$

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} \Lambda_i \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} + \Lambda_i \frac{\partial F}{\partial \Lambda_i} \quad (1.3.49)$$

Da derivação da equação (1.3.28) (tendo em conta com a equação (1.3.21) que define \bar{R}_p) e de acordo com as relações descritas pelas equações (1.3.47)-(1.3.49) resulta que:

$$\frac{d \log \alpha_k}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} k_{ki} (A_i - \varphi_{ki} \bar{\omega}_{ki} \Lambda_i) + k_k^* (1 - \bar{v}_k) \quad (1.3.50)$$

$$\frac{d\Lambda_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \omega_{ijk} \bar{\omega}_{ij} \varphi_{ij} \Lambda_i \Lambda_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* v_{ik}^* \bar{v}_i^* \Lambda_i + \frac{\Lambda_{F_k}(t) - \Lambda_k}{\tau} - R_{v_L} \Lambda_k \quad (1.3.51)$$

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_i \Lambda_j + \frac{\bar{P}_F(t) - \bar{P}}{\tau} - R_{v_L} \bar{P} \quad (1.3.52)$$

O sistema de $2N_A + 1$ equações diferenciais ordinárias definido em (1.3.50)-(1.3.52) constitui a chave do problema do cálculo da transformada discreta da distribuição de graus de polimerização. Na realidade, a sua integração ao longo das características $\alpha(t)$ com início em $\alpha = \alpha_0$ permite calcular o valor de \bar{P} para um tempo t previamente escolhido. É no entanto necessário encontrar os valores iniciais das características $\alpha = \alpha_0$ de modo a que nesse tempo final, t , se obtenha um valor previamente fixado para $\alpha(t)$. Desta forma, as condições iniciais do sistema de equações (1.3.50)-(1.3.52) dependem do valor das características a que se pretende chegar no tempo final:

$$\alpha_{k|t=0} = \alpha_{k0} \quad k = 1, N_A \quad (1.3.53)$$

$$\Lambda_{k|t=0} = \Lambda_{k0}(\alpha_0, \xi, \varphi) = \frac{\partial \bar{P}_0}{\partial \log \alpha_{k0}}(\alpha_0, \xi, \varphi) \quad k = 1, N_A \quad (1.3.54)$$

$$\bar{P}_{|t=0} = \bar{P}_0(\alpha_0, \xi, \varphi) \quad (1.3.55)$$

Note-se que as equações (1.3.32) e (1.3.33) definem que ξ e φ são constantes ao longo das características. A resolução do problema está portanto dependente da solução de um sistema algébrico de N_A equações para os valores iniciais das características $\alpha(t)$:

$$\log(\alpha_k(\alpha_0, \xi, \varphi)) - \log(\alpha_k) = 0 \quad k = 1, N_A \quad (1.3.56)$$

O método de Newton-Raphson pode ser usado na resolução do sistema de equações algébricas definidas em (1.3.56), sendo o jacobiano do sistema dado por:

$$S_{ki} = \frac{\partial \log \alpha_k}{\partial \log \alpha_{i0}} \quad (1.3.57)$$

se forem introduzidas as definições das sensibilidades auxiliares:

$$S_i^k = \frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_{i0}} \quad (1.3.58)$$

então o jacobiano do sistema pode também ser calculado por integração de um adicional sistema $2N_A^2$ equações diferenciais ordinárias ao longo das características, obtidas das equações (1.3.50) e (1.3.51) por derivação segundo as definições (1.3.57) e (1.3.58):

$$\frac{dS_{ki}}{dt} = -\sum_{j=1}^{N_A} k_{kj} \bar{\omega}_{kj} \varphi_{kj} \left(S_j^i + \Lambda_i \sum_{j=1}^{N_A} \omega_{kij} S_{jl} \right) - k_k^* \bar{v}_k^* \sum_{j=1}^{N_A} v_{kj}^* S_{jl} \quad (1.3.59)$$

$$\frac{dS_l^k}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \omega_{ijk} \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_i \left(S_l^j + \frac{1}{2} \Lambda_j \sum_{h=1}^{N_A} \omega_{ijh} S_{hl} \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* v_{ik}^* \bar{v}_i^* \left(S_l^i + \Lambda_i \sum_{j=1}^{N_A} v_{ij}^* S_{jl} \right) + \frac{\Lambda_{kl}(t) - S_l^k}{\tau} - R_{V_L} S_l^k \quad (1.3.60)$$

Por definição, as condições iniciais para estas equações são:

$$S_{kl}|_{t=0} = \begin{cases} 1 & \text{se } k = l \\ 0 & \text{se } k \neq l \end{cases} \quad (1.3.61)$$

$$S_l^k|_{t=0} = \Lambda_{kl_0} = \frac{\partial^2 \bar{P}_0}{\partial \log \alpha_{k0} \partial \log \alpha_{l0}}(\alpha_0, \xi, \varphi) \quad (1.3.62)$$

Em geral, pretende-se calcular a distribuição de graus de polimerização em relação ao número de unidades de um dos motivos do polímero, ou seja uma distribuição marginal de graus de polimerização $\bar{P}(\mathbf{1}_{N_A}, \xi_1 = 1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_{N_x} = 1, \mathbf{1}_{N_v})$. Em alguns casos, como por exemplo no cálculo de massas moleculares médias, interessa avaliar a transformada discreta (ou suas derivadas) para $\alpha = \mathbf{1}_{N_A}$, $\xi = \mathbf{1}_{N_x}$ e $\varphi = \mathbf{1}_{N_v}$. Das equações (1.3.50)-(1.3.51) é imediato que neste caso é sempre válida a solução trivial $\alpha_0 = \mathbf{1}_{N_A}$ à qual corresponde a igualdade $A_i = \Lambda_i$. A solução do sistema com significado físico deve ter todos os componentes com valor entre zero e um, inclusive. Antes da gelificação a solução trivial é a única que verifica este critério. No ponto de gelificação, o jacobiano do sistema torna-se singular devido à existência de uma raiz dupla e para tempos superiores a solução trivial deixa de ter significado físico sendo necessário encontrar a segunda solução do sistema. Neste caso, nem todos os grupos terminais pertencem a moléculas finitas e portanto $\Lambda_i < A_i$.

Estes aspectos tornam-se mais claros se considerarmos um caso específico. Começemos pela policondensação não linear de um monómero trifuncional $\mathbf{X}_1(\mathbf{A}_1)_3$ com outro bifuncional $\mathbf{X}_2(\mathbf{A}_2)_2$. A única reacção considerada é a que se verifica entre os grupos terminais \mathbf{A}_1 e \mathbf{A}_2 com formação de ligação entre as unidades que transportam (figura 1.3.3). A transformada discreta da matriz dos coeficientes estequiométricos globais definida por (1.3.14) é neste caso dada em (1.3.63).

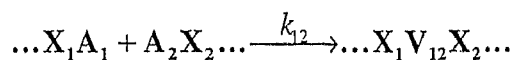


Figura 1.3.3. Reacção entre grupos terminais com formação de ligação numa policondensação.

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} \\ \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} & 0 \end{bmatrix} \quad (1.3.63)$$

Em reactor fechado e na ausência de variação de volume, o balanço material aos grupos terminais definidos por (1.3.26) é:

$$\frac{dA_1}{dt} = \frac{dA_2}{dt} = -k_{12} A_1 A_2 \quad (1.3.64)$$

A transformada discreta da distribuição de graus de polimerização de acordo com (1.3.52) é dada por:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = -k_{12} \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\alpha_1 \alpha_2} \quad (1.3.65)$$

A integração da equação (1.3.65) é feita ao longo da características definidas pela resolução do seguinte sistema de equações diferenciais (ver equações (1.3.50)-(1.3.51)):

$$\frac{d \log \alpha_1}{dt} = k_{12} \left(A_2 - \frac{\Lambda_2}{\alpha_1 \alpha_2} \right) \quad (1.3.66)$$

$$\frac{d \log \alpha_2}{dt} = k_{12} \left(A_1 - \frac{\Lambda_1}{\alpha_1 \alpha_2} \right) \quad (1.3.67)$$

$$\frac{d\Lambda_1}{dt} = \frac{d\Lambda_2}{dt} = -k_{12} \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\alpha_1 \alpha_2} \quad (1.3.68)$$

Se a policondensação se iniciar a partir dos monómeros puros, as condições iniciais são:

$$A_{1|t=0} = A_{10} = 3X_1 \quad (1.3.69)$$

$$A_{2|t=0} = A_{20} = 2X_2 \quad (1.3.70)$$

$$\bar{P}_{|t=0} = \bar{P}_0 = X_1 \xi_1 \alpha_{10}^3 + X_2 \xi_2 \alpha_{20}^2 \quad (1.3.71)$$

$$\Lambda_{1|t=0} = \Lambda_{10} = \frac{\partial \bar{P}_0}{\partial \log \alpha_{10}} = 3X_1 \xi_1 \alpha_{10}^3 \quad (1.3.72)$$

$$\Lambda_{2|t=0} = \Lambda_{20} = \frac{\partial \bar{P}_0}{\partial \log \alpha_{20}} = 2X_2 \xi_2 \alpha_{20}^2 \quad (1.3.73)$$

$$\alpha_{1|_{t=0}} = \alpha_{10} \quad (1.3.74)$$

$$\alpha_{2|_{t=0}} = \alpha_{20} \quad (1.3.75)$$

Das equações (1.3.64), (1.3.66) e (1.3.68) resulta que:

$$\frac{d \log \alpha_1}{dt} + \frac{d \log A_1}{dt} = \frac{d \log \Lambda_1}{dt} \quad (1.3.76)$$

ou seja:

$$\frac{\Lambda_1}{\alpha_1 A_1} = \frac{\Lambda_{10}}{\alpha_{10} A_{10}} = \xi_1 \alpha_{10}^2 \quad (1.3.77)$$

da mesma forma:

$$\frac{\Lambda_2}{\alpha_2 A_2} = \frac{\Lambda_{20}}{\alpha_{20} A_{20}} = \xi_2 \alpha_{20} \quad (1.3.78)$$

A substituição destes resultados nas equações (1.3.66) e (1.3.67) permite fazer a integração das equações das características:

$$\alpha_1(1 - p_1) = \alpha_{10} - p_1 \frac{\Lambda_{20}}{\alpha_{20} A_{20}} = \alpha_{10} - p_1 \xi_2 \alpha_{20} \quad (1.3.79)$$

$$\alpha_2(1 - p_2) = \alpha_{20} - p_2 \frac{\Lambda_{10}}{\alpha_{10} A_{10}} = \alpha_{20} - p_2 \xi_1 \alpha_{10}^2 \quad (1.3.80)$$

em que p_1 e p_2 representam as conversões dos respectivos tipos de grupos terminais as quais estão relacionadas pela razão estequiométrica inicial:

$$p_1 = r p_2 = \frac{A_{20}}{A_{10}} p_2 = \frac{2X_2}{3X_1} p_2 \quad (1.3.81)$$

As equações (1.3.79) e (1.3.80) definem os valores das características de que devemos partir inicialmente para chegar a um valor final previamente escolhido. Suponhamos que para um determinado valor de conversão final pretendemos atingir os valores $\alpha = 1_{N_A}$ e $\xi = 1_{N_X}$ como acontece, por exemplo no cálculo de massas moleculares médias. Nesta análise, considerou-se à partida que $\varphi = 1_{N_V}$ porque estes parâmetros são relevantes apenas no cálculo de propriedades elásticas. Fazendo nas equações (1.3.79) e (1.3.80) $\alpha = 1_{N_A}$ e $\xi = 1_{N_X}$ resulta um sistema de duas equações algébricas cujas incógnitas são os valores iniciais das características:

$$\alpha_{10} - p_1 \alpha_{20} = 1 - p_1 \quad (1.3.82)$$

$$\alpha_{20} - p_2 \alpha_{10}^2 = 1 - p_2 \quad (1.3.83)$$

Este sistema apresenta duas soluções que são:

$$\alpha_{10} = 1 \wedge \alpha_{20} = 1 \quad (1.3.84)$$

$$\alpha_{10} = \frac{1}{p_1 p_2} - 1 \wedge \alpha_{20} = \frac{1 - 2p_1 p_2}{p_1^2 p_2} + 1 \quad (1.3.85)$$

A primeira solução é a solução trivial e é a solução fisicamente válida antes da gelificação. No ponto de gelificação, o sistema apresenta uma solução dupla que pode ser localizada igualando as soluções (1.3.84) e (1.3.85), ou de uma forma mais geral, tornando nulo o jacobiano do sistema de equações, o que neste caso particular equivale a fazer:

$$\begin{vmatrix} 1 & -p_1 \\ -2p_2 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (1.3.86)$$

ou seja a condição de gelificação desta policondensação é dada por:

$$p_{1c} p_{2c} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow p_{2c} = \frac{1}{\sqrt{2r}} \quad (1.3.87)$$

Na figura 1.3.4 estão representados os valores das soluções iniciais das características α_0 deste sistema para diferentes conversões finais e $r = 1$ ($p_1 = p_2$). Até ao ponto de gelificação ($p_1 = 1/\sqrt{2} \approx 0.707$) a solução trivial é a única com todos os componentes entre zero e um, no ponto de gelificação ocorre a solução dupla $\alpha_0 = 1$, depois do ponto de gelificação passa a ser válida a segunda solução para a qual os componentes são inferiores a um.

Na figura 1.3.5 estão representadas as curvas características com significado físico ao longo da conversão de grupos terminais para diferentes valores previamente escolhidos de conversão final e valores finais $\alpha = 1_{N_A}$, $\xi = 1_{N_X}$. Estas curvas podem ser obtidas das equações (1.3.79) e (1.3.80) escolhendo a conversão que se pretende atingir e calculando os valores iniciais das características pelas equações (1.3.84) ou (1.3.85), conforme o estado final seja anterior ou posterior à gelificação, respectivamente.

O caso geral da policondensação de dois monómeros do tipo $X_1(A_1)_{f_1}$ e $X_2(A_2)_{f_2}$ pode ser analisado de uma forma perfeitamente análoga.

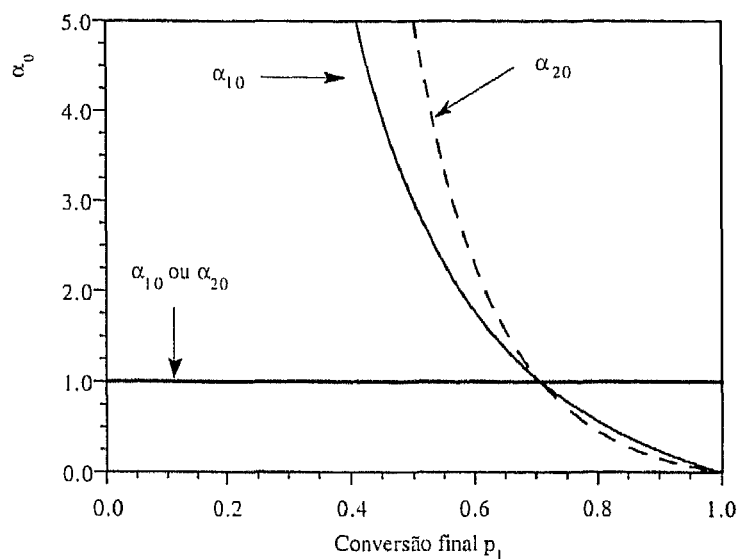


Figura 1.3.4 Valores iniciais das características em função do valor final de conversão p_1 e para valores finais $\alpha = 1_{N_A}$, $\xi = 1_{N_X}$. Policondensação de $X_1(A_1)_3$ com $X_2(A_2)_2$ e $r=1$.

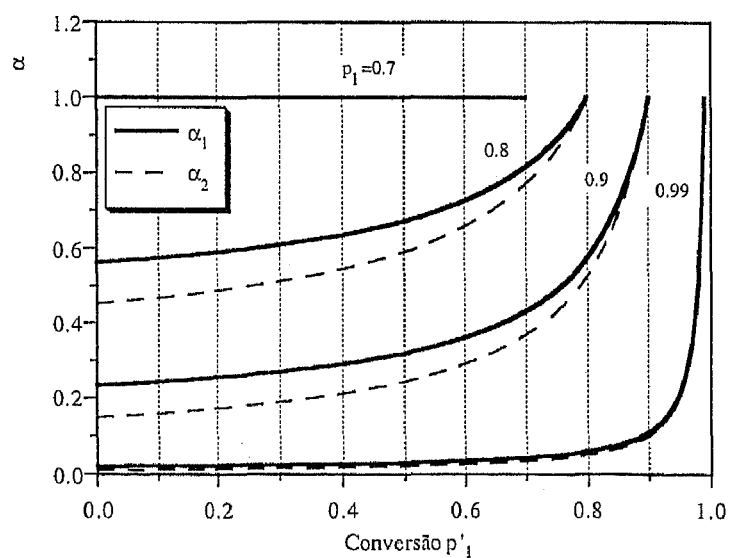


Figura 1.3.5 Características com significado físico ao longo da conversão de grupos terminais para diferentes valores finais de conversão p_1 e para valores finais $\alpha = 1_{N_A}$, $\xi = 1_{N_X}$. Policondensação de $X_1(A_1)_3$ com $X_2(A_2)_2$ e $r=1$.

No ponto de gelificação verifica-se a conhecida relação entre a conversão de grupos terminais:

$$p_{1c}p_{2c} = \frac{1}{(f_1 - 1)(f_2 - 1)} \quad (1.3.88)$$

Uma análise pormenorizada deste caso pode ser encontrada em Costa e Dias, 1994.

O mesmo tipo de tratamento pode também ser aplicado a outras policondensações clássicas como por exemplo o caso da policondensação de um monómero só do tipo $X(A)_f$ (pentaeritritol, etc).

Neste caso, a transformada discreta da matriz dos coeficientes estequiométricos é:

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \left[\frac{1}{\alpha^2} \right] \quad (1.3.89)$$

Em reactor fechado e nas mesmas condições consideradas no caso anterior, as equações relevantes para o cálculo da distribuição de graus de polimerização são:

$$\frac{d \log \alpha}{dt} = k \left(A - \frac{\Lambda}{\alpha^2} \right) \quad (1.3.90)$$

$$\frac{d\Lambda}{dt} = -k \frac{\Lambda^2}{\alpha^2} \quad (1.3.91)$$

$$\frac{dA}{dt} = -kA^2 \quad (1.3.92)$$

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = -\frac{k}{2} \frac{\Lambda^2}{\alpha^2} \quad (1.3.93)$$

Quando se parte do monómero puro, ou seja:

$$\bar{P}_0 = X\xi\alpha_0^f \quad (1.3.94)$$

a integração do sistema anterior resulta em:

$$\alpha(1 - p) = \alpha_0 - p\xi\alpha_0^{f-1} \quad (1.3.95)$$

$$\bar{P} = X \left(\xi\alpha_0^f - \frac{1}{2} f\xi^2 \alpha_0^{2f-2} p \right) \quad (1.3.96)$$

em que p representa a conversão de grupos terminais.

A conversão de gelificação do sistema é obtida igualando a zero o jacobiano da equação (1.3.95) avaliado em $\alpha_0 = 1$, obtendo-se o conhecido resultado da teoria clássica:

$$p_c = \frac{1}{f-1} \quad (1.3.97)$$

As características com significado físico são obtidas calculando os seus valores iniciais através das raízes do polinómio de grau $f-1$ escrito em (1.3.95) com $\alpha = 1_{N_A}$ e $\xi = 1_{N_X}$. Um polinómio de grau $f-1$ tem exactamente $f-1$ raízes mas, neste caso, só as duas soluções reais entre zero e um interessam. Nas figuras 1.3.6 e 1.3.7 estão representados os valores iniciais das características para os casos da polimerização de $X(A)_4$ e $X(A)_5$. Estes valores são obtidos resolvendo os respectivos polinómios de grau três e quatro. No caso do monómero $X(A)_4$, para além da solução trivial existem mais duas soluções reais mas só uma apresenta componentes entre zero e um, depois da gelificação. No caso de $X(A)_5$ apenas duas soluções são reais formando as restantes duas um par de raízes complexas conjugadas.

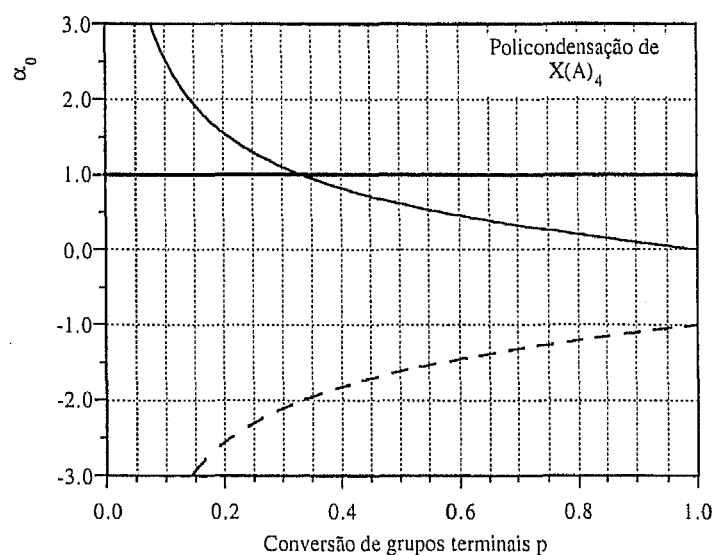


Figura 1.3.6 Valores iniciais das características em função do valor final de conversão de grupos terminais p e para valores finais $\alpha = 1_{N_A}$, $\xi = 1_{N_X}$. Policondensação de $X(A)_4$.

A obtenção da distribuição de graus de polimerização é feita exprimindo primeiro a equação (1.3.96) em termos do parâmetro ξ ($\alpha = 1$ se não interessar a distribuição em relação ao número de grupos terminais) que depois pode ser invertida. No caso linear, $f=2$, este procedimento é facilitado pelo facto da equação (1.3.95) apresentar solução analítica:

$$\alpha_0 = \frac{1-p}{1-\xi p} \quad (1.3.98)$$

Substituindo este resultado em (1.3.96) fica:

$$\bar{P}(\xi) = \frac{(1-p)^2 \xi}{1-\xi p} X \quad (1.3.99)$$

A transformada discreta da distribuição em número de moléculas é portanto:

$$\bar{P}_n(\xi) = \frac{\bar{P}(\xi)}{\bar{P}(1)} = \frac{(1-p)\xi}{1-\xi p} \quad (1.3.100)$$

Atendendo às propriedades de uma série geométrica resulta directamente da inversão da expressão anterior que a distribuição em número de moléculas é precisamente a distribuição de Schulz-Flory anteriormente obtida por raciocínios probabilísticos:

$$P_n(x) = (1-p)p^{x-1} \quad (1.3.101)$$

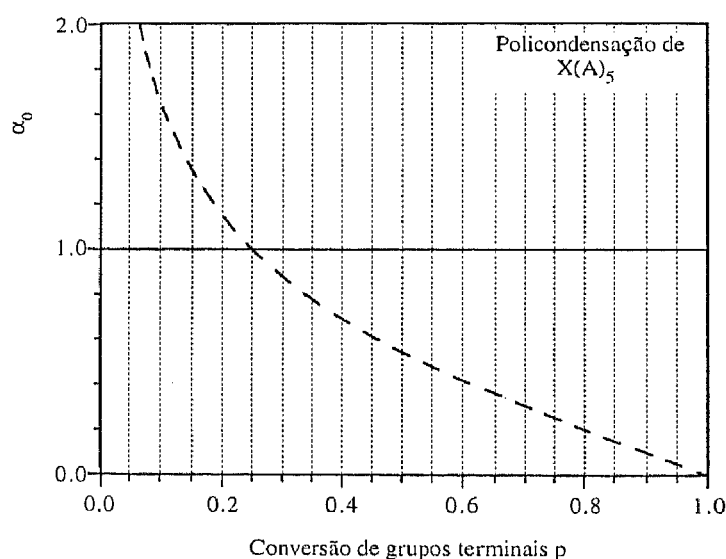


Figura 1.3.7 Valores iniciais (não complexos) das características em função do valor final de conversão de grupos terminais p e para valores finais $\alpha = 1_{N_A}$, $\xi = 1_{N_X}$. Policondensação de $X(A)_5$.

No caso geral, não é possível efectuar este tipo de procedimento porque a equação (1.3.95) não permite exprimir explicitamente α_0 em termos de ξ . No entanto, por um

processo análogo ao usado na teoria dos processos ramificados, pode obter-se a distribuição de graus de polimerização sem resolver (1.3.95).

A transformada discreta da distribuição em peso de graus de polimerização relaciona-se com (1.3.96) por:

$$\bar{P}_w(\xi) = \frac{1}{X} \xi \frac{d\bar{P}}{d\xi} = \frac{1}{X} \xi \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \xi} + \frac{\partial \bar{P}}{\partial \alpha_0} \frac{d\alpha_0}{d\xi} \right) \quad (1.3.102)$$

da equação (1.3.95) (neste contexto quando se fala na equação (1.3.95) deve sempre entender-se que foi feito $\alpha = 1$) resulta que:

$$\frac{d\alpha_0}{d\xi} = \frac{p\alpha_0^{f-1}}{1 - p\xi(f-1)\alpha_0^{f-2}} \quad (1.3.103)$$

da equação (1.3.96) tira-se:

$$\frac{1}{X} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \xi} = \alpha_0^f - f\xi p\alpha_0^{2f-2} \quad (1.3.104)$$

$$\frac{1}{X} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \alpha_0} = \xi f\alpha_0^{f-1} (1 - (f-1)\xi p\alpha_0^{f-2}) \quad (1.3.105)$$

substituindo estes resultados na equação (1.3.102) fica:

$$\bar{P}_w(\xi) = \xi \alpha_0^f \quad (1.3.106)$$

Com esta equação e com (1.3.95) forma-se um conjunto equivalente às equações obtidas para a mesma policondensação pela teoria dos processos ramificados, e portanto a sua inversão pode também ser feita usando a expansão de Lagrange para a função inversa. Na realidade, a equação (1.3.95) pode ser escrita nos seguintes termos:

$$u = \xi(1 - p + pu)^{f-1} \quad (1.3.107)$$

sendo:

$$u = \frac{\alpha_0 - (1-p)}{p} \quad (1.3.108)$$

da mesma forma (1.3.106) escreve-se:

$$\bar{P}_w(\xi) = \xi(1 - p + pu)^f \quad (1.3.109)$$

e portanto, tal como obtido anteriormente, resulta da inversão desta transformada a distribuição de Stockmayer definida pela equação (1.1.2).

Com a análise destes casos simples pretendia-se demonstrar o facto conhecido de a distribuição de graus de polimerização de equilíbrio químico ser a mesma que resulta de uma policondensação irreversível em reactor fechado, partindo dos monómeros puros. É no entanto conhecido que quando se verificam variações na reactividade dos grupos terminais por efeitos de substituição, os resultados obtidos pelos dois métodos é diferente (Dusek, 1979). O método estequiométrico apresentado por Costa e Dias (1994) procura estabelecer um modelo geral em que estes e outros efeitos podem ser tidos em conta de uma forma automática por especificação de mecanismos cinéticos tão completos quanto necessário. Para além disso, os casos simples anteriormente analisados foram resolvidos por intermédio de soluções analíticas. No entanto, em casos mais complexos e nomeadamente em reactores semi-fechado ou perfeitamente agitado tal não é possível. Com o trabalho aqui apresentado procura-se demonstrar que a componente numérica é essencial na análise geral de um processo de polimerização.

Na descrição do período após a gelificação é fundamental na resolução de qualquer problema (massas moleculares médias, distribuição de graus de polimerização, etc) calcular os valores iniciais das características. O mesmo não se passa antes da gelificação dado ser válida a solução trivial $\alpha = 1_{N_A}$. A resolução do sistema de equações algébricas não lineares (1.3.56) é portanto um passo fundamental. Para além disso, o processo de integração numérica ao longo das características é também condicionado pela resolução do mesmo sistema atendendo a que os valores iniciais das características correspondem às sucessivas estimativas obtidas pelo método de Newton-Raphson. De seguida serão apresentados dois casos simples deste procedimento numérico de modo a que possa ser entendida a natureza do problema envolvido nos casos mais complexos analisados posteriormente.

Na figura 1.3.8 estão representados resultados obtidos no cálculo numérico dos valores iniciais das características para o caso analisado anteriormente da policondensação de $X_1(A_1)_3$ com $X_2(A_2)_2$. Estes resultados são obtidos directamente do programa de computador desenvolvido envolvendo portanto a integração numérica das características em conjunto com a resolução do sistema (1.3.56) pelo método de Newton-Raphson. O jacobiano do sistema é obtido em simultâneo também por integração numérica através dos sistemas de equações diferenciais (1.3.59) e (1.3.60). A conversão (tempo) de gelificação do sistema é calculada também automaticamente pelo programa de computador através da singularidade do jacobiano. Para cada valor de conversão (tempo) final previamente escolhido é necessário fornecer uma estimativa dos valores iniciais das características de modo a atingir nessa conversão final $\alpha = 1_{N_A}$, $\xi = 1_{N_X}$. Os resultados da figura 1.3.8 dizem respeito a uma conversão previamente

escolhida de $p_1 = 0.78$, valor posterior à gelificação que acontece para $p_{1c} = 0.707$. A solução do sistema pode ser atingida (geralmente ao fim de seis iterações para método de Newton-Raphson com amortecimento, o que neste caso não é relevante) desde que a estimativa inicial se encontre na zona de convergência do método. Nos casos apresentados só a estimativa inicial ($\log \alpha_{10} = -2.0, \log \alpha_{20} = -1.0$) não conduziu à convergência.

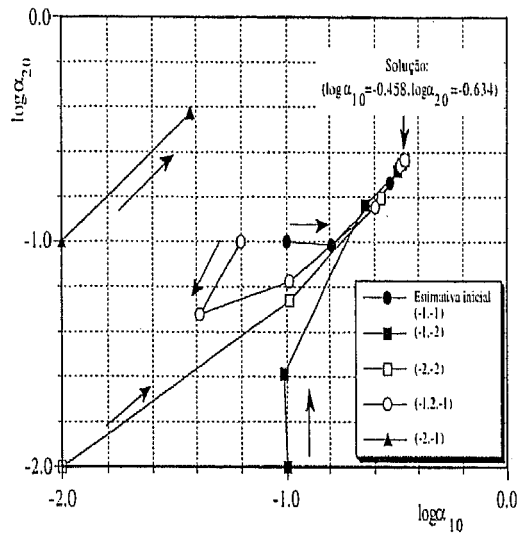


Figura 1.3.8 Cálculo numérico dos valores iniciais das características com diferentes estimativas iniciais do método de Newton-Raphson. Policondensação de $X_1(A_1)_3$ com $X_2(A_2)_2$ e $r=1$. Valor final de conversão $p_1 = 0.78$ e valores finais $\alpha = 1_{N_A}$, $\xi = 1_{N_X}$.

Considera-se atingida a convergência quando a norma do sistema (1.3.56) for inferior a um valor máximo, ou seja, no caso de se pretender atingir no tempo final $\alpha = 1_{N_A}$, $\xi = 1_{N_X}$:

$$\sqrt{\sum_{k=1}^{N_A} \log \alpha_k(\alpha_0)} < E_{MAX} \text{ (neste trabalho em geral usou-se } E_{MAX} = 1 \times 10^{-6} \text{)}.$$

A solução encontrada para este valor de conversão pode agora ser usada como estimativa inicial para um valor superior de conversão. Em geral, se este novo valor de conversão (tempo) for suficientemente próximo do anterior é possível construir a curva de soluções até conversão total (ver figura 1.3.4 para este caso particular). Trata-se no fundo de um método de continuação. Se necessário, é possível também usar polinómios de Hermite (as derivadas necessárias estão directamente disponíveis) na produção de estimativas iniciais na continuação ao longo do tempo final.

Os mesmos princípios pode ser aplicados à policondensação de $X(A)_6$, por exemplo. Neste caso temos apenas uma incógnita e sabemos que o sistema (1.3.56) apresenta no total cinco soluções. Ou seja três para além da trivial e da que se procura (entre zero e um) depois da gelificação. Com a representação feita na figura 1.3.9 procura demonstrar-se que em princípio é sempre possível encontrar o ramo de soluções que interessa desde que a estimativa inicial seja apropriada.

Os exemplos agora analisados referem-se a casos simples. Posteriormente serão analisados sistemas com um número superior de incógnitas em que os problemas na convergência são mais críticos. De qualquer forma, a estratégia geral na resolução deste problema ficou apresentada.

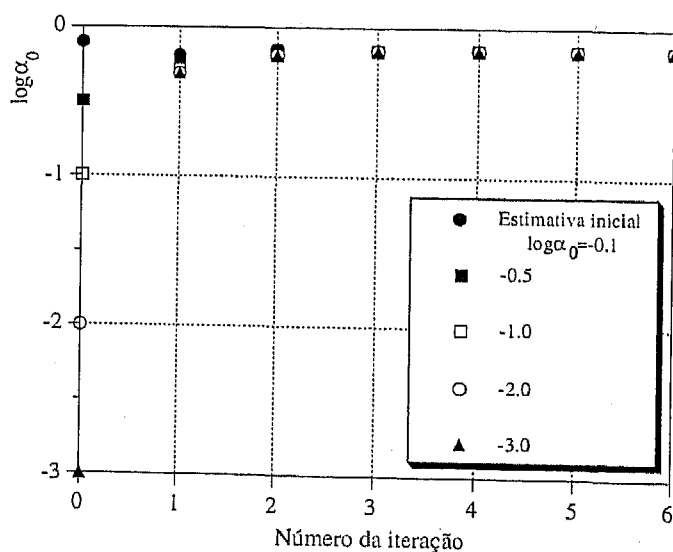


Figura 1.3.9 Cálculo numérico dos valores iniciais das características com diferentes estimativas iniciais do método de Newton-Raphson. Policondensação de $X(A)_6$. Valor final de conversão $p = 0.26$ e valores finais $\alpha = 1_{N_A}$, $\xi = 1_{N_X}$.

A distribuição de graus de polimerização é obtida por inversão da respectiva transformada discreta. No caso da policondensação de um monómero do tipo $X(A)_f$, analisado anteriormente verificou-se já que o processo de inversão pode ser bastante complicado. Em polimerizações mais complexas o grau de dificuldade aumenta ainda mais e não é possível tratar o problema através de soluções analíticas ou semi-analíticas. Deve portanto ser desenvolvido um processo de inversão numérica da transformada discreta. Suponhamos que se pretende obter a distribuição marginal de graus de polimerização relativamente a um determinado motivo. A respectiva transformada discreta é:

$$\bar{P}(\mathbf{1}_{N_A}, \xi_1 = 1, \dots, \xi_{N_X} = 1, \mathbf{1}_{N_V}) = \sum_{x=0}^{\infty} \xi^x \left(\sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v=0}^{\infty} P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \right) = \bar{P}(\xi) = \sum_{x=0}^{\infty} \xi^x P_x \quad (1.3.110)$$

Atendendo a esta definição, a função $\bar{P}(\xi)$ é analítica, ou seja, está definida e é diferenciável num domínio complexo com $|\xi| \leq 1$. De acordo com a fórmula integral de Cauchy, a função $\frac{\bar{P}(\xi)}{\xi^{x+1}}$ pode ser integrada escolhendo para caminho de integração qualquer curva fechada percorrida no sentido contrário aos ponteiros do relógio, dentro de $|\xi| \leq 1$ e que englobe o polo $\xi=0$. Para além disso, P_x é um resíduo de $\frac{\bar{P}(\xi)}{\xi^{x+1}}$ e é portanto válida a relação:

$$P_x = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{\bar{P}(\xi)}{\xi^{x+1}} d\xi \quad (1.3.111)$$

A inversão da transformada discreta resume-se portanto a calcular o integral definido em (1.3.111). Um método para o cálculo numérico deste integral foi sugerido por Costa e Villermux (1988) e resulta de escolher para o caminho de integração C uma circunferência centrada na origem, ou seja integrar, ao longo de $|\xi| = \text{constante}$. Neste caso:

$$\xi = |\xi| e^{i\theta} \quad (1.3.112)$$

fazendo a mudança de variável, (1.3.111) passa a ser dada por:

$$P_x = \frac{1}{2\pi i \xi^x} \int_0^{2\pi} e^{-xi\theta} \bar{P}(|\xi| e^{i\theta}) d\theta \quad (1.3.113)$$

Este integral pode ser avaliado numericamente pela regra dos trapézios (Costa e Villermux, 1988), sendo para isso necessário dividir a circunferência de integração em N pontos igualmente espaçados (figura 1.3.8):

$$\xi_m = |\xi| e^{\frac{2\pi i m}{N}} \quad m = 0, \dots, N-1 \quad (1.3.114)$$

A partir da equação (1.3.113) é então obtida a igualdade :

$$P_x = \frac{1}{N |\xi|^x} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-\frac{2\pi i x m}{N}} \bar{P}(\xi_m) - \sum_{l=1}^{\infty} P_{x+Nl} |\xi|^N \quad (1.3.115)$$

Nesta expressão, o somatório finito será dominante se escolhermos N suficientemente grande, ou $|\xi|$ pequeno, eliminado-se desta forma o somatório infinito. Para além disso, o

primeiro somatório representa uma transformada inversa de Fourier e pode ser avaliado usando o algoritmo da transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) proposto por Cooley e Tukey (1965) desde que N seja escolhido como uma potência da base dois. Com este algoritmo o número de operações aritméticas é reduzido na ordem de $N^2/(N \log_2 N)$.

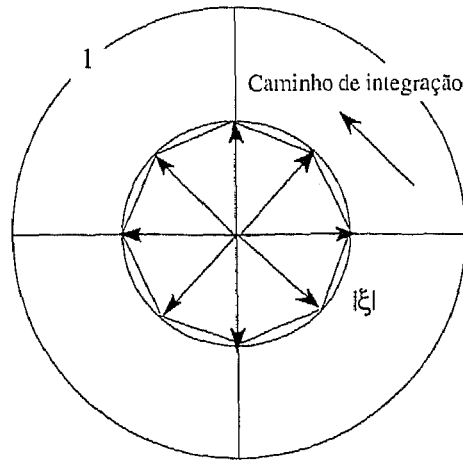


Figura 1.3.8 Discretização da circunferência de integração em $N=8$ pontos na inversão numérica da transformada discreta da distribuição de graus de polimerização.

O procedimento numérico apresentado implica o conhecimento da transformada $\bar{P}(\xi)$ em cada um dos N pontos previamente escolhidos, tarefa que é facilitada pelo facto de $\bar{P}(\xi_{N-m})$ ser o complexo conjugado de $\bar{P}(\xi_m)$ o que implica que apenas tenham de ser calculados os valores da transformada de $m = 0$ até $N/2$:

$$\bar{P}(\xi_{N-m}) = \bar{P}(\bar{\xi}_m) = \sum_{x=0}^{\infty} (\bar{\xi}_m)^x P_x = \overline{\sum_{x=0}^{\infty} (\xi_m)^x P_x} = \overline{P(\xi_m)} \quad (1.3.116)$$

O cálculo da distribuição marginal em massa de um determinado tipo de motivos, ou seja a fracção mássica de polímero com x motivos do tipo X pode também ser feita usando o mesmo algoritmo e aproveitando resultados gerados pela integração da transformada da distribuição em número de graus de polimerização. A massa molecular das espécies de polímero $P(a, x, v)$ foi anteriormente definida através da equação (1.2.2). A fracção mássica de moléculas deste tipo é dada por:

$$w_p(a, x, v) = M_p(a, x, v) P(a, x, v) \quad (1.3.117)$$

A respectiva transformada discreta é por definição:

$$\bar{w}_p(\alpha, \xi, \varphi) = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \alpha_1^{a_1} \dots \alpha_{N_A}^{a_{N_A}} \xi_1^{x_1} \dots \xi_{N_X}^{x_{N_X}} \varphi_1^{v_1} \dots \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} M_p(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.3.118)$$

Entrando em conta com a igualdade (1.2.2) esta transformada pode escrever-se como:

$$\begin{aligned} \bar{w}_p(\alpha, \xi, \varphi) &= \sum_{i=1}^{N_A} M_{\Lambda_i} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} + \sum_{j=1}^{N_X} M_{X_j} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \xi_j} + \sum_{m=1}^{N_V} M_{V_m} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \varphi_m} \\ &= \sum_{i=1}^{N_A} M_{\Lambda_i} \Lambda_i + \sum_{j=1}^{N_X} M_{X_j} \lambda_{X_j} + \sum_{m=1}^{N_V} M_{V_m} \lambda_{V_m} \end{aligned} \quad (1.3.119)$$

A vantagem desta definição é que Λ_i , λ_{X_j} e λ_{V_m} estão disponíveis directamente da integração de \bar{P} ao longo das características e portanto P_x e w_{P_x} podem ser obtidas em simultâneo.

Note-se que a obtenção destas distribuições exige a integração das equações das características ao longo do tempo num plano complexo. Todas as variáveis envolvidas no processo (excepto o tempo) têm de ser definidas como números complexos. O problema de encontrar os valores de partida das características é mais uma vez fundamental, nomeadamente para os α_i , dado que os ξ_j e os φ_m são constantes ao longo das características. Um sistema de equações não lineares equivalente a (1.3.56) deve ser resolvido (método de Newton-Raphson) agora no plano complexo. Em geral devemos partir de um vector de números complexos α_0 a determinar, de modo a chegar a $\alpha = \mathbf{1}_{N_A} + \mathbf{0}_{N_A} i$ para um tempo previamente escolhido. Exemplos da aplicação deste processo à obtenção de distribuições de graus de polimerização serão apresentados ao longo deste trabalho.

1.3.3 Cálculo das massas moleculares médias e fracção de material solúvel

A derivação da equação (1.3.21) em ordem aos logaritmos dos parâmetros da transformada discreta da distribuição de graus de polimerização permite obter as equações das leis de velocidade dos momentos dessa distribuição. O cálculo de massas moleculares médias e da fracção de sol pode em geral formular-se apenas a partir dos momentos relativos a motivos e grupos terminais. Para não tornar a apresentação demasiado extensa, não se representam as equações para os momentos relativos ao número de ligações, uma vez que estas são também obtidas de uma forma perfeitamente análoga à que de seguida é descrita. Pelas mesmas razões, nas equações apresentadas será sempre feito $\varphi = \mathbf{1}_{N_V}$.

Da derivação de (1.3.21) relativamente a $\log \alpha_k$ resulta a lei de velocidade para o momento de primeira ordem relativamente ao grupo terminal \mathbf{A}_k :

$$R_{\lambda_{A_k}} = R_{A_k} = \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \alpha_k} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \frac{1}{2} \omega_{ijk} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_i \Lambda_j \right] + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + v_{ik}^* \bar{v}_i^* \Lambda_i \right] \quad (1.3.120)$$

Analogamente para um motivo X_k :

$$R_{\lambda_{X_k}} = \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \xi_k} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \lambda_{X_k}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \lambda_{X_k}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) \quad (1.3.121)$$

A lei de velocidade de um momento de segunda ordem para dois grupos terminais é:

$$R_{\lambda_{A_k A_l}} = \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \alpha_k \log \alpha_l} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \frac{\partial \lambda_{A_k A_l}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \bar{\omega}_{ij} \left[\frac{1}{2} \omega_{ijk} \omega_{ijl} \Lambda_i \Lambda_j + \lambda_{A_i A_k} \lambda_{A_j A_l} + \Lambda_j (\omega_{ijk} \lambda_{A_i A_l} + \omega_{ijl} \lambda_{A_i A_k}) \right] \right\} + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{A_k A_l}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* (v_{ik}^* \lambda_{A_i A_l} + v_{il}^* \lambda_{A_i A_k} + v_{ik}^* v_{il}^* \Lambda_i) \right] \quad (1.3.122)$$

Da mesma forma, para os momentos de segunda ordem cruzados e momentos de segunda ordem para motivos repetitivos, resultam as leis de velocidade:

$$R_{\lambda_{X_k A_l}} = \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \xi_k \log \alpha_l} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\frac{\partial \lambda_{X_k A_l}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \bar{\omega}_{ij} (\omega_{ijl} \lambda_{X_k A_l} \Lambda_j + \lambda_{A_j A_l} \lambda_{X_k A_i}) \right] + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{X_k A_l}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* v_{il}^* \lambda_{X_k A_l} \right] \quad (1.3.123)$$

$$R_{\lambda_{X_k X_l}} = \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \xi_k \log \xi_l} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\frac{\partial \lambda_{X_k X_l}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \bar{\omega}_{ij} \lambda_{X_k A_l} \lambda_{X_l A_i} \right] + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \lambda_{X_k X_l}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) \quad (1.3.124)$$

Os momentos de terceira ordem são obtidos de uma forma análoga:

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{A_k A_l A_m}} &= \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \alpha_k \partial \log \alpha_l \partial \log \alpha_m} \\
&= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \frac{\partial \lambda_{A_k A_l A_m}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{A_i A_k A_l} \lambda_{A_j A_m} + \lambda_{A_i A_k A_m} \lambda_{A_j A_l} + \lambda_{A_i A_l A_m} \lambda_{A_j A_k} \right. \right. \\
&\quad + \omega_{ijk} \lambda_{A_i A_l} \lambda_{A_j A_m} + \omega_{ijl} \lambda_{A_i A_k} \lambda_{A_j A_m} + \omega_{ijm} \lambda_{A_i A_k} \lambda_{A_j A_l} + \Lambda_j (1/2 \omega_{ijk} \omega_{ijl} \omega_{ijm} \Lambda_i \\
&\quad + \omega_{ijk} \lambda_{A_i A_l A_m} + \omega_{ijl} \lambda_{A_i A_k A_m} + \omega_{ijm} \lambda_{A_i A_k A_l} + \omega_{ijk} \omega_{ijl} \lambda_{A_i A_m} + \omega_{ijk} \omega_{ijm} \lambda_{A_i A_l} \\
&\quad \left. \left. + \omega_{ijl} \omega_{ijm} \lambda_{A_i A_k} \right) \right] + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{A_k A_l A_m}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* (v_{ik}^* \lambda_{A_i A_l A_m} + v_{il}^* \lambda_{A_i A_k A_m} + \right. \\
&\quad \left. + v_{im}^* \lambda_{A_i A_k A_l} + v_{ik}^* v_{il}^* \lambda_{A_i A_m} + v_{ik}^* v_{im}^* \lambda_{A_i A_l} + v_{il}^* v_{im}^* \lambda_{A_i A_k} + v_{ik}^* v_{il}^* v_{im}^* \Lambda_i) \right]
\end{aligned} \tag{1.3.125}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{X_k A_l A_m}} &= \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \xi_k \partial \log \alpha_l \partial \log \alpha_m} \\
&= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \frac{\partial \lambda_{X_k A_l A_m}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{X_k A_l} \lambda_{A_j A_m} + \lambda_{X_k A_l A_l} \lambda_{A_j A_m} + \lambda_{X_k A_l A_m} \lambda_{A_j A_l} \right. \right. \\
&\quad + \omega_{ijl} (\lambda_{A_j A_m} \lambda_{X_k A_l} + \Lambda_j \lambda_{X_k A_l A_m}) + \omega_{ijm} (\lambda_{A_j A_l} \lambda_{X_k A_l} + \Lambda_j \lambda_{X_k A_l A_l}) + \omega_{ijm} \omega_{ijl} \Lambda_j \lambda_{X_k A_l} \left. \right\} \\
&\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{X_k A_l A_m}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* (v_{il}^* \lambda_{X_k A_l A_m} + v_{im}^* \lambda_{X_k A_l A_l} + v_{il}^* v_{im}^* \lambda_{X_k A_l}) \right]
\end{aligned} \tag{1.3.126}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{X_k X_l A_m}} &= \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \xi_k \partial \log \xi_l \partial \log \alpha_m} \\
&= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \frac{\partial \lambda_{X_k X_l A_m}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{X_k X_l A_l} \lambda_{A_j A_m} + \lambda_{X_k A_l A_m} \lambda_{X_l A_j} + \lambda_{X_k A_l} \lambda_{X_l A_j A_m} \right. \right. \\
&\quad + \omega_{ijm} (\lambda_{X_l A_j} \lambda_{X_k A_l} + \Lambda_j \lambda_{X_k X_l A_l}) \left. \right\} + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{X_k X_l A_m}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* v_{im}^* \lambda_{X_k X_l A_l} \right]
\end{aligned} \tag{1.3.127}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{X_k X_l X_m}} &= \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \xi_k \partial \log \xi_l \partial \log \xi_m} \\
&= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\frac{\partial \lambda_{X_k X_l X_m}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \bar{\omega}_{ij} (\lambda_{X_k X_l A_l} \lambda_{X_m A_j} + \lambda_{X_k X_m A_l} \lambda_{X_l A_j} + \lambda_{X_k A_l} \lambda_{X_l X_m A_j}) \right] \\
&\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \lambda_{X_k X_l X_m}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1)
\end{aligned} \tag{1.3.128}$$

Cada uma destas expressões pode agora ser inserida no balanço material de um determinado tipo de reactor, como por exemplo num reactor perfeitamente agitado em regime transitório tal como considerado anteriormente para \bar{P} . É obtido um sistema de equações diferenciais de derivadas parciais de primeira ordem. Este sistema pode ser integrado pelo método das características (Costa e Dias, 1994), com a particularidade das características do sistema serem as mesmas encontradas anteriormente na integração da equação de \bar{P} . Consideremos por exemplo a equação (1.3.120) inserida no respectivo balanço material:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda_{\Lambda_k}}{\partial t} = \frac{\partial \Lambda_k}{\partial t} &= R_{\Lambda_k} - R_{V_L} \Lambda_k + \frac{\Lambda_{k_F}(t) - \Lambda_k}{\tau} \\ &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) + \frac{1}{2} \omega_{ijk} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_i \Lambda_j \right] \\ &\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + v_{ik}^* \bar{v}_i^* \Lambda_i \right] - R_{V_L} \Lambda_k + \frac{\Lambda_{k_F}(t) - \Lambda_k}{\tau} \end{aligned} \quad (1.3.129)$$

Este sistema de equações diferenciais pode ser escrito genericamente na forma :

$$\frac{\partial \Lambda_k}{\partial t} + Q_i(\alpha, t, \Lambda) \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\partial \Lambda_k}{\partial \log \alpha_i} = H_k(\alpha, t, \Lambda) \quad k = 1, N_A \quad (1.3.130)$$

Com:

$$Q_i(\alpha, t, \Lambda) = - \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} (\bar{\omega}_{ij} \Lambda_j - A_j) - k_i^* (\bar{v}_i^* - 1) \quad (1.3.131)$$

$$H_k(\alpha, t, \Lambda) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \omega_{ijk} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_i \Lambda_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* v_{ik}^* \Lambda_i + \frac{\Lambda_{k_F} - \Lambda_k}{\tau} - R_{V_L} \Lambda_k \quad (1.3.132)$$

Note-se que não se consideram nesta função φ e ξ porque é óbvio da forma das equações dos momentos que são constantes ao longo das características. O sistema definido em (1.3.130) é quase-linear com uma só família de características de base:

$$\frac{dt}{ds} = 1 \quad (1.3.133)$$

$$\frac{d \log \alpha_k}{ds} = Q_k(\alpha, t, \Lambda) \quad k = 1, N_A \quad (1.3.134)$$

$$\frac{d \Lambda_k}{ds} = H_k(\alpha, t, \Lambda) \quad k = 1, N_A \quad (1.3.135)$$

ou seja:

$$\frac{d \log \alpha_k}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} k_{ki} (A_i - \bar{\omega}_{ki} \Lambda_i) + k_k^* (1 - \bar{v}_k^*) \quad (1.3.136)$$

$$\frac{d\lambda_{\Lambda_k}}{dt} = \frac{d\Lambda_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \omega_{ijk} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_i \Lambda_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* v_{ik}^* \bar{v}_i^* \Lambda_i + \frac{\Lambda_{kF}(t) - \Lambda_k}{\tau} - R_{V_L} \Lambda_k \quad (1.3.137)$$

A extensão deste método à integração das restantes equações dos momentos é perfeitamente análoga, resultando as seguintes expressões:

$$\frac{d\lambda_{X_k}}{dt} = \frac{\lambda_{X_{kF}}(t) - \lambda_{X_k}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{X_k} \quad (1.3.138)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{\Lambda_k \Lambda_l}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\frac{1}{2} \omega_{ijk} \omega_{ijl} \Lambda_i \Lambda_j + \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k} \lambda_{\Lambda_j \Lambda_l} + \Lambda_j (\omega_{ijk} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_l} + \omega_{ijl} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k}) \right] \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* (v_{ik}^* \lambda_{\Lambda_i \Lambda_l} + v_{il}^* \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k} + v_{ik}^* v_{il}^* \Lambda_i) + \frac{\lambda_{\Lambda_k \Lambda_{lF}}(t) - \lambda_{\Lambda_k \Lambda_l}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{\Lambda_k \Lambda_l} \end{aligned} \quad (1.3.139)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{X_k \Lambda_l}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \bar{\omega}_{ij} (\omega_{ijl} \lambda_{X_k \Lambda_i} \Lambda_j + \lambda_{\Lambda_j \Lambda_l} \lambda_{X_k \Lambda_i}) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* v_{il}^* \lambda_{X_k \Lambda_i} \\ & + \frac{\lambda_{X_k \Lambda_{lF}}(t) - \lambda_{X_k \Lambda_l}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{X_k \Lambda_l} \end{aligned} \quad (1.3.140)$$

$$\frac{d\lambda_{X_k X_l}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \bar{\omega}_{ij} \lambda_{X_k \Lambda_i} \lambda_{X_l \Lambda_j} + \frac{\lambda_{X_k X_{lF}}(t) - \lambda_{X_k X_l}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{X_k X_l} \quad (1.3.141)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{\Lambda_k \Lambda_l \Lambda_m}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{\Lambda_i \Lambda_k \Lambda_l} \lambda_{\Lambda_j \Lambda_m} + \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k \Lambda_m} \lambda_{\Lambda_j \Lambda_l} + \lambda_{\Lambda_i \Lambda_l \Lambda_m} \lambda_{\Lambda_j \Lambda_k} \right. \\ & + \omega_{ijk} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_l} \lambda_{\Lambda_j \Lambda_m} + \omega_{ijl} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k} \lambda_{\Lambda_j \Lambda_m} + \omega_{ijm} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k} \lambda_{\Lambda_j \Lambda_l} + \Lambda_j (1/2 \omega_{ijk} \omega_{ijl} \omega_{ijm} \Lambda_i \\ & + \omega_{ijk} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_l \Lambda_m} + \omega_{ijl} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k \Lambda_m} + \omega_{ijm} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k \Lambda_l} + \omega_{ijk} \omega_{ijl} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_m} + \omega_{ijk} \omega_{ijm} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_l} \\ & \left. + \omega_{ijl} \omega_{ijm} \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k}) \right] + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* (v_{ik}^* \lambda_{\Lambda_i \Lambda_l \Lambda_m} + v_{il}^* \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k \Lambda_m} + v_{im}^* \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k \Lambda_l} + v_{ik}^* v_{il}^* \lambda_{\Lambda_i \Lambda_m} \\ & + v_{ik}^* v_{im}^* \lambda_{\Lambda_i \Lambda_l} + v_{il}^* v_{im}^* \lambda_{\Lambda_i \Lambda_k} + v_{ik}^* v_{il}^* v_{im}^* \Lambda_i) + \frac{\lambda_{\Lambda_k \Lambda_l \Lambda_{mF}}(t) - \lambda_{\Lambda_k \Lambda_l \Lambda_m}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{\Lambda_k \Lambda_l \Lambda_m} \end{aligned} \quad (1.3.142)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{X_k A_l A_m}}{dt} &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{X_k A_l} \lambda_{A_j A_l A_m} + \lambda_{X_k A_l A_l} \lambda_{A_j A_m} + \lambda_{X_k A_l A_m} \lambda_{A_j A_l} \right. \\
&\quad \left. + \omega_{ijl} \left(\lambda_{A_j A_m} \lambda_{X_k A_l} + \Lambda_j \lambda_{X_k A_l A_m} \right) + \omega_{ijm} \left(\lambda_{A_j A_l} \lambda_{X_k A_l} + \Lambda_j \lambda_{X_k A_l A_l} \right) + \omega_{ijm} \omega_{ijl} \Lambda_j \lambda_{X_k A_l} \right] \\
&\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* \left(v_{il}^* \lambda_{X_k A_l A_m} + v_{im}^* \lambda_{X_k A_l A_l} + v_{il}^* v_{im}^* \lambda_{X_k A_l} \right)
\end{aligned} \tag{1.3.143}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{X_k X_l A_m}}{dt} &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{X_k X_l A_i} \lambda_{A_j A_m} + \lambda_{X_k A_i A_m} \lambda_{X_l A_j} + \lambda_{X_k A_i} \lambda_{X_l A_j A_m} \right. \\
&\quad \left. + \omega_{ijm} \left(\lambda_{X_l A_j} \lambda_{X_k A_i} + \Lambda_j \lambda_{X_k X_l A_i} \right) \right] \\
&\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* v_{im}^* \lambda_{X_k X_l A_i} + \frac{\lambda_{X_k X_l A_m F}(t) - \lambda_{X_k X_l A_m}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{X_k X_l A_m}
\end{aligned} \tag{1.3.144}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{X_k X_l X_m}}{dt} &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left(\lambda_{X_k X_l A_i} \lambda_{X_m A_j} + \lambda_{X_k X_m A_i} \lambda_{X_l A_j} + \lambda_{X_k A_i} \lambda_{X_l X_m A_j} \right) \\
&\quad + \frac{\lambda_{X_k X_l X_m F}(t) - \lambda_{X_k X_l X_m}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{X_k X_l X_m}
\end{aligned} \tag{1.3.145}$$

As condições iniciais para estas equações são obtidas por derivação de \bar{P}_0 em ordem aos parâmetros respectivos, ou seja, em geral:

$$(\lambda_{A_1 \dots X_1 \dots})_{t=0} = \frac{\partial \dots \partial \dots \bar{P}_0}{\partial \log \alpha_{10} \dots \partial \log \xi_{10} \dots} \tag{1.3.146}$$

Casos particulares das equações dos momentos agora apresentadas foram usados em trabalhos não publicados do LSRE, na análise do período de pré gelificação (ver Mendes *et al.*, 1987 e Fernandes e Ramos, 1988).

1.3.4 Distribuição de graus de polimerização na policondensação de monómeros multifuncionais com efeitos de substituição.

Foi já demonstrada a equivalência entre a teoria dos processos ramificados (modelo de equilíbrio) e teoria cinética (ver também Dusek, 1979) na modelização das policondensações de monómeros multifuncionais, quando todos os grupos terminais conservam a mesma reactividade durante a policondensação. No entanto, quando no decurso da polimerização se verificam variações na reactividade dos grupos terminais deixa de haver correspondência entre

as duas teorias e as previsões obtidas podem diferir substancialmente. A variação da reactividade dos grupos terminais é devida aos chamados efeitos de substituição de primeira camada (*first-shell substitution effect* - FSSE) em que a conversão de um grupo terminal numa unidade de monómero afecta a reactividade dos grupos não convertidos. Genericamente, no início da reacção um monómero possui f grupos terminais todos igualmente reactivos. Quando um destes grupos é convertido, os restantes $f-1$ grupos dessa unidade continuam todos com a mesma reactividade que, no entanto, é diferente da do estado anterior. O mesmo se passa com os $f-2$ grupos não convertidos quando reage um dos $f-1$ anteriores, e assim sucessivamente. Este fenómeno é comum nas polimerizações reais (pentaeritritol, etc) sendo portanto de todo o interesse obter uma descrição rigorosa destes sistemas.

A simulação da policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional ($f=3$) foi feita por Mikes e Dusek (1982) por intermédio do método de Monte Carlo, com um modelo equivalente à teoria cinética. Este estudo permitiu antecipar o facto já referido das previsões produzidas pelos modelos de equilíbrio e teoria cinética poderem apresentar diferenças significativas. Mais tarde, Galina e Szustalewicz (1989) aplicaram um modelo cinético ao estudo do estado de pré-gel do mesmo sistema. O modelo proposto por estes autores baseia-se em técnicas similares às introduzidas por Kuchanov e Povolotskaya (Kuchanov e Povolotskaya, 1982) e permitiu eliminar o uso do método de Monte Carlo. Foi novamente confirmado o desfasamento entre as previsões das duas teorias, particularmente no valor da conversão crítica de gelificação do sistema. Ficou assim estabelecido que os métodos estatísticos e a teoria dos processos ramificados não são apropriados à descrição de sistemas deste tipo quando estão sob controlo cinético, excepto no caso aleatório em que a reactividade dos grupos terminais é independente da conversão. Esta inadequação foi explicada pelo facto dos métodos estatísticos gerarem a distribuição molecular a partir unicamente do estado das unidades estruturais. Ou seja, é "esquecida" a escala do tempo (ou conversão) não sendo preservada a história de formação das cadeias macromoleculares. Posteriores discussões sobre estes aspectos podem ser encontradas em Sarmoria e Miller (1991).

Com a aplicação do método estequiométrico a este sistema pretendem-se confirmar os resultados anteriormente obtidos na modelização cinética deste sistema, para além de fazer a extensão das simulações ao estado de pós-gel e ao cálculo de distribuições moleculares. Como é natural (dada a origem relativa aos trabalhos de Kuchanov e Povolotskaya), os valores obtidos para a conversão de gelificação do sistema pelo método estequiométrico são idênticos aos de Galina e Szustalewicz. Na descrição do estado de pós-gel e no cálculo de distribuições moleculares é essencial a componente numérica introduzida no método estequiométrico. Para além disso, o método estequiométrico permitirá fazer adiante o estudo das propriedades elásticas deste sistema.

Consideremos a policondensação irreversível de um monómero trifuncional com efeitos de substituição nos seus grupos terminais, conforme o esquema cinético representado na figura 1.3.12.

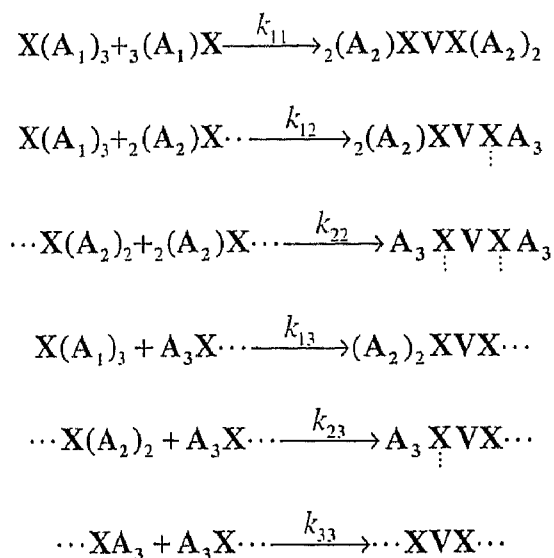


Figura 1.3.12 Esquema cinético da policondensação de um monómero trifuncional com efeitos de substituição nos seus grupos terminais.

No tratamento destes sistemas é habitualmente considerada a aditividade das energias de activação das reacções que envolvem unidades com diferentes graus de substituição (Galina e Szustalewicz, 1989 ou Mikes e Dusek, 1982). Em termos de constantes cinéticas, esta hipótese corresponde ao seu produto, ou seja:

$$k_{ij} = k_i k_j \quad (1.3.147)$$

em que k_{ij} representa a constante cinética da reacção entre os grupos terminais A_i e A_j . k_i e k_j representam as contribuições individuais de cada grupo, em função do seu grau de substituição. No sistema trifuncional é possível distinguir três diferentes graus de substituição A_1 , A_2 e A_3 aos quais correspondem as constantes individuais k_1 , k_2 e k_3 . Na tabela 1.3.1 está representado o esquema cinético considerado na policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional escrito de acordo com o método estequiométrico. Os coeficientes estequiométricos de cada reacção, dos quais resultam as respectivas transformadas discretas, constituem a informação relevante a ter em conta.

As equações (1.3.148) e (1.3.149) representam as matrizes da transformada discreta dos coeficientes estequiométricos que de uma forma compacta contêm toda a estequiometria das reacções consideradas na polimerização. Esta informação em conjunto com as constantes

cinéticas e as condições iniciais da polimerização constitui um ficheiro de entrada no programa de simulação desenvolvido. Em termos de distribuição de graus de polimerização, a descrição deste sistema é dada por $N_A = 3$ grupos terminais e $N_X = 1$ unidades repetitivas. De uma forma geral, e se pretendermos calcular os momentos até terceira ordem, o número de equações diferenciais envolvidas é: $N_{eq} = 3N_A + 3N_A^2 + N_A N_X + N_X^2 + N_A^3 + N_A^2 N_X + N_A N_X^2 + N_X^3 + 2 = 82$. A descrição do estado de pós-gel passa também pela resolução em simultâneo com o sistema de equações diferenciais anterior de um sistema não linear de três equações algébricas para o valor inicial das características. Este exemplo é já uma justificação para a necessidade de aplicação de um tratamento numérico à resolução deste tipo de problemas.

Tabela 1.3.1 Esquema cinético da policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional escrito de acordo com o método estequiométrico.

Reacção química	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos globais
$(A_1)_3 + (A_1)_3 \xrightarrow{k_{11}} (A_2)_2 + (A_2)_2$	$\bar{v}_{11} = \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^3}$	$\bar{w}_{11} = \frac{\alpha_2^4}{\alpha_1^6}$
$(A_1)_3 + (A_2)_2 \xrightarrow{k_{12}} (A_2)_2 + A_3$	$\bar{v}_{12} = \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^3} \quad \bar{v}_{21} = \frac{\alpha_3}{\alpha_2^2}$	$\bar{w}_{12} = \frac{\alpha_3}{\alpha_1^3}$
$(A_2)_2 + (A_2)_2 \xrightarrow{k_{22}} A_3 + A_3$	$\bar{v}_{22} = \frac{\alpha_3}{\alpha_2^2}$	$\bar{w}_{22} = \frac{\alpha_3^2}{\alpha_2^4}$
$(A_1)_3 + A_3 \xrightarrow{k_{13}} (A_2)_2$	$\bar{v}_{13} = \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^3} \quad \bar{v}_{31} = \frac{1}{\alpha_3}$	$\bar{w}_{13} = \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^3 \alpha_3}$
$(A_2)_2 + A_3 \xrightarrow{k_{23}} A_3$	$\bar{v}_{23} = \frac{\alpha_3}{\alpha_2^2} \quad \bar{v}_{32} = \frac{1}{\alpha_3}$	$\bar{w}_{23} = \frac{1}{\alpha_2^2}$
$A_3 + A_3 \xrightarrow{k_{33}} \text{produtos}$	$\bar{v}_{33} = \frac{1}{\alpha_3}$	$\bar{w}_{33} = \frac{1}{\alpha_3^2}$

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^3} & \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^3} & \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^3} \\ \frac{\alpha_3}{\alpha_2^2} & \frac{\alpha_3}{\alpha_2^2} & \frac{\alpha_3}{\alpha_2^2} \\ 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{\alpha_3} & \frac{1}{\alpha_3} & \frac{1}{\alpha_3} \end{bmatrix} \quad (1.3.148)$$

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} \frac{\alpha_2^4}{\alpha_1^6} & \frac{\alpha_3}{\alpha_1^3} & \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^3 \alpha_3} \\ \frac{\alpha_3}{\alpha_1^3} & \frac{\alpha_3^2}{\alpha_2^4} & \frac{1}{\alpha_2^2} \\ \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^3 \alpha_3} & \frac{1}{\alpha_2^2} & \frac{1}{\alpha_3^2} \end{bmatrix} \quad (1.3.149)$$

A descrição deste sistema pela teoria dos processos ramificados é feita como habitualmente, a partir das funções geradoras dos momentos (Galina e Szustalewicz, 1989 ou Mikes e Dusek, 1982):

$$\bar{F}_0(\varphi) = c_0 + c_1 \varphi + c_2 \varphi^2 + c_3 \varphi^3 \quad (1.3.150)$$

$$\bar{F}_1(\varphi) = \frac{d\bar{F}_0}{d\varphi} \bigg/ \frac{d\bar{F}_0}{d\varphi} \bigg|_{\varphi=1} = \frac{c_1 + 2c_2 \varphi + 3c_3 \varphi^2}{c_1 + 2c_2 + 3c_3} \quad (1.3.151)$$

Nestas equações, c_0 , c_1 , c_2 e c_3 representam respectivamente as fracções de motivos com grau de substituição zero, um, dois e três. Estas fracções podem ser calculadas independentemente a partir das constantes cinéticas anteriormente definidas para os grupos terminais (o tempo de reacção é entendido como um tempo característico, adimensional) :

$$\frac{dc_0}{dt} = -3k_1 c_0 (3k_1 c_0 + 2k_2 c_1 + k_3 c_2) \quad (1.3.152)$$

$$\frac{dc_1}{dt} = -(2k_2 c_2 - 3k_1 c_0)(3k_1 c_0 + 2k_2 c_1 + k_3 c_2) \quad (1.3.153)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = -(k_3 c_2 - 2k_2 c_1)(3k_1 c_0 + 2k_2 c_1 + k_3 c_2) \quad (1.3.154)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_3 c_2 (3k_1 c_0 + 2k_2 c_1 + k_3 c_2) \quad (1.3.155)$$

A conversão de grupos terminais relaciona-se com estas fracções atendendo a que:

$$3(1-p) = 3c_0 + 2c_1 + c_2 \quad (1.3.156)$$

As propriedades do polímero são obtidas encontrando as probabilidades de extinção (para a descrição do estado de após gelificação) através da resolução de:

$$u = \bar{F}_1(u) = \frac{c_1 + 2c_2 u + 3c_3 u^2}{3p} \quad (1.3.157)$$

Por exemplo, a fracção de sol e o grau de polimerização médio em peso são dados por:

$$w_s = c_0 + c_1 u + c_2 u^2 + c_3 u^3 \quad (1.3.158)$$

$$\bar{x}_w = 1 + \frac{\frac{d\bar{F}_0(u)}{du}}{w_s \left(1 - \frac{d\bar{F}_1(u)}{du}\right)} = 1 + \frac{3p(c_1 + 2c_2 u + 3c_3 u^2)}{w_s(2c_2 + 6c_3 u)} \quad (1.3.159)$$

Na figura 1.3.13 está representado o grau de polimerização médio em peso em função da conversão de grupos terminais na policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional. São apresentadas as previsões obtidas pelo método estequiométrico e teoria dos processos ramificados, usando sempre como referência a reactividade $k_1 = 1$. Os efeitos de substituição são representados em termos parâmetros escolhidos $k_2 = 100$ e $k_3 = 0.01$ ou $k_2 = 10$ e $k_3 = 0.1$. Para estes valores extremos de efeitos de substituição, verifica-se um grande desfasamento (ver também Galina e Szustalewicz, 1989) entre as previsões do método cinético e teoria dos processos ramificados, nomeadamente na localização da conversão crítica de gelificação. Assim, no primeiro caso, $k_2 = 100$ e $k_3 = 0.01$, o ponto de gelificação previsto pelo método estequiométrico é $p=0.287$, enquanto a teoria dos processo ramificados prevê $p=0.459$. No segundo caso menos extremo no efeito de substituição ($k_2 = 10$ e $k_3 = 0.1$), é prevista a gelificação do método estequiométrico a $p=0.435$ e pela teoria dos processos ramificados a $p=0.477$.

Como já foi referido, as previsões do método estequiométrico e do modelo apresentado por Galina e Szustalewicz são coincidentes, particularmente na localização da conversão crítica de gelificação. Este facto não é de estranhar dada a origem matemática das duas descrições ser equivalente. Neste aspecto, as conclusões obtidas a partir das simulações do método são equivalentes às referidas por Galina e Szustalewicz, ou seja: o ponto de gelificação previsto pela teoria dos processos ramificados pode apresentar uma diferença assinalável relativamente ao tratamento cinético quando se verificarem efeitos de substituição extremamente significativos.

Na figura 1.3.14 está representada a fracção de sol em função da conversão de grupos terminais na policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional. Esta representação ilustra o facto da componente numérica introduzida no método estequiométrico ser essencial na descrição do estado de pós gel. A obtenção destes valores resulta da aplicação da estratégia numérica anteriormente referida, ou seja, depois de localizado o ponto de gelificação, é necessário encontrar a solução não trivial para os valores iniciais das características com significado físico, neste caso um vector com três componentes. Uma vez

encontrado uma solução sobre o ramo de soluções procurado, para um dado valor final de conversão (tempo), um processo de continuação ao longo da conversão final permite construir a curva de soluções até conversão final.

Estes aspectos serão fundamentais na obtenção das propriedades elásticas destes sistemas por um método cinético, como à frente se verá. Para os casos apresentados na figura 1.3.14, os efeitos de substituição são menos extremos (mais realistas em termos práticos) e nestes casos, a diferença entre as previsões do método estequiométrico e teoria dos processos ramificados não é assinalável. No caso de igual reactividade $k_2 = 1$ e $k_3 = 1$ as previsões são obviamente iguais e no caso $k_2 = 10$, $k_3 = 10$ as diferenças entre os dois métodos são na casa das centésimas (na conversão de gelificação) enquanto nos outros casos a diferença é da ordem das milésimas.

A estratégia anteriormente apresentada (integração das características no plano complexo) para a obtenção numérica da distribuição de graus de polimerização foi aplicada a este sistema. Este procedimento implica também o cálculo dos valores iniciais das características para cada um dos N pontos de discretização ao longo da circunferência de integração. O cálculo numérico destes valores iniciais pode ser facilitado se se usar uma continuação na curva de soluções agora ao longo dessa circunferência. Na figura 1.3.15 estão representadas as distribuições de graus de polimerização em número e peso obtidas desta forma para o caso de igual reactividade e conversão correspondente ao ponto de gelificação. Neste caso, a distribuição em peso $P_w(x)$ corresponde obviamente à distribuição de Stockmayer dada por (1.1.2) com $f=3$.

Na figura 1.3.16 comparam-se as distribuições de graus de polimerização no ponto de gelificação para o caso de igual reactividade e para o caso $k_1 = 1, k_2 = 100, k_3 = 0.01$ (o valor da conversão de gelificação foi neste caso considerado até à quarta casa decimal). É nítido o efeito do deslocamento da distribuição para uma gama superior de graus de polimerização.

Na obtenção destas distribuições, foi escolhido para caminho de integração uma circunferência de raio $|\xi|=1$. O erro em cada ponto da distribuição obtida depende do número de pontos N considerado na inversão (Costa e Villermux, 1988). Para este sistema deve ser $P(0)=0$, e o valor correspondente calculado pela inversão numérica serve como majorante do erro de inversão, ou seja $E_{MAX}=|P(0)|$. Para as distribuições apresentadas é possível fazer variar $1 \times 10^{-10} \leq E_{MAX} \leq 1 \times 10^{-11}$ quando se utilizam $N=8192$ ou $N=16384$ pontos de inversão.

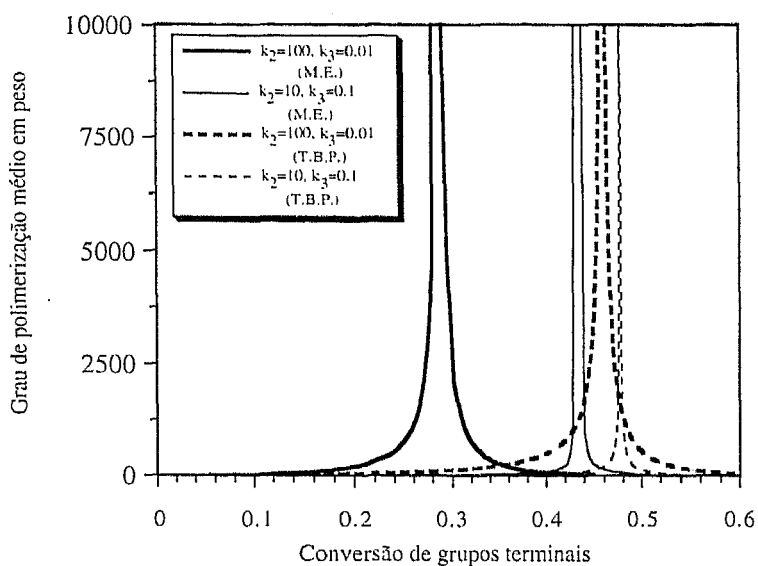


Figura 1.3.13 Grau de polimerização médio em peso calculado pelo método estequiométrico (M.E.) e teoria dos processos ramificados (T.B.P.) em função da conversão de grupos terminais. Policondensação com efeitos de substituição de um monômero trifuncional. Em todas as simulações $k_1 = 1$.

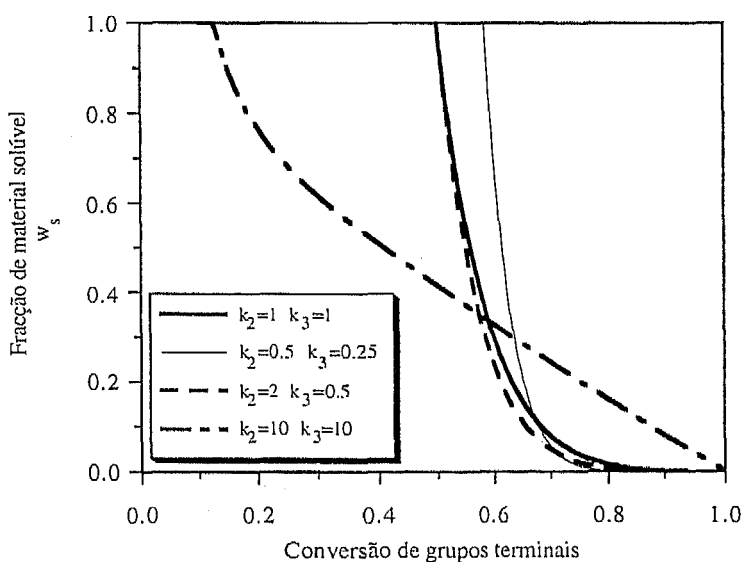


Figura 1.3.14 Fração de sol calculada pelo método estequiométrico (M.E.) em função da conversão de grupos terminais. Policondensação com diferentes efeitos de substituição de um monômero trifuncional. Em todas as simulações $k_1 = 1$.

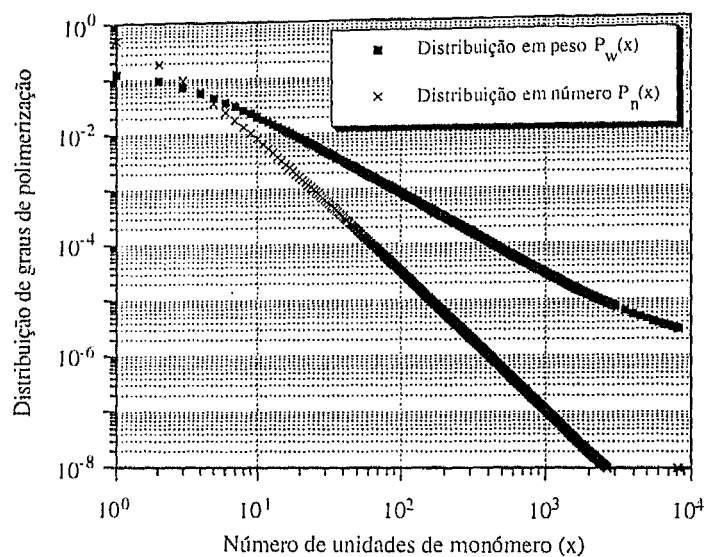


Figura 1.3.15 Distribuições de graus de polimerização em número e peso obtidas pelo método estequiométrico na policondensação de um monômero trifuncional. Caso de igual reactividade dos grupos terminais $k_1 = k_2 = k_3 = 1$ e conversão de gelificação $p = 0.5$.

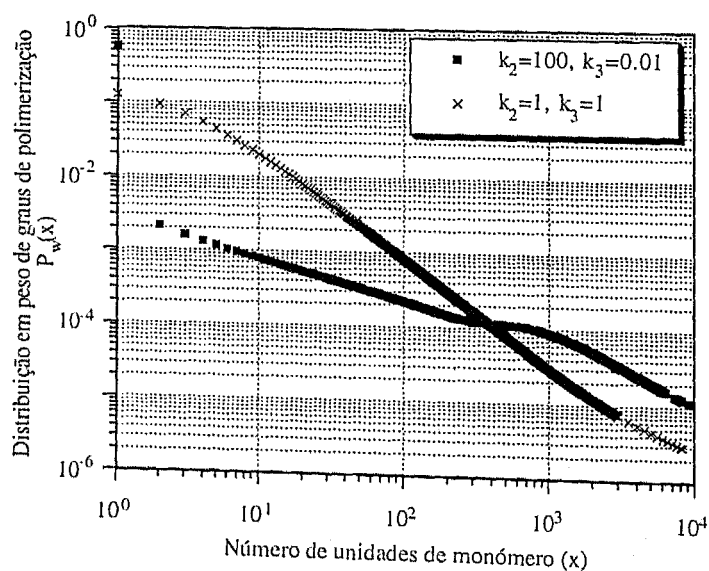
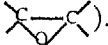


Figura 1.3.16 Distribuição de graus de polimerização em peso (na conversão de gelificação) obtidas pelo método estequiométrico para policondensação de um monômero trifuncional. Comparação entre o caso de igual reactividade dos grupos terminais $k_1 = k_2 = k_3 = 1$ e o caso $k_1 = 1, k_2 = 100, k_3 = 0.01$.

1.3.5 Análise do processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

As resinas epóxicas são assim designadas por resultarem de reacções de polimerização através do anel reactivo 1,2-epóxido (). A capacidade que este anel possui para reagir com um grande número de outros compostos com hidrogénios activos, permite realizar a formulação de resinas epóxicas com diferentes propriedades. Estes materiais apresentam grande resistência química e à corrosão, boas propriedades mecânicas e térmicas, excelente adesão a vários substratos, etc. A gama de aplicação destas resinas vai desde a indústria dos laminados, materiais compósitos até aos adesivos e revestimentos.

Excelentes propriedades deste tipo de materiais são obtidas quando se realiza a reticulação de epóxidos numa rede tridimensional infusível e insolúvel. O monómero epóxido é polimerizado (curado) com um agente de cura ou endurecedor, escolhido de acordo com as propriedades pretendidas para o produto final. O agente de cura pode funcionar apenas como catalisador de iniciação na homopolimerização do monómero epóxido ou então como comonómero de uma copolimerização. Duas características importantes deste processo de endurecimento é poder ser realizado à temperatura ambiente e não se verificar a libertação de produtos voláteis. Industrialmente, são usados como agentes de cura das resinas epóxicas os ácidos orgânicos, anidridos e mais correntemente as poliaminas.

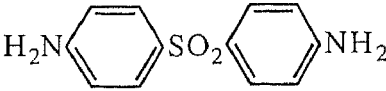
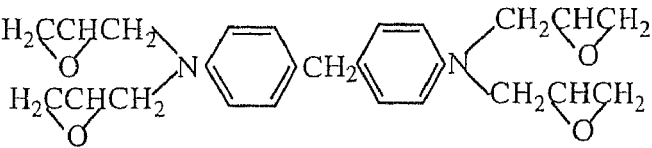
As propriedades finais e condições de processamento das resinas epóxicas estão intimamente relacionadas com a sua composição e grau de ramificação. Por esta razão, numerosos trabalhos de investigação experimental e teórica têm sido realizados nesta área. É de todo o interesse a obtenção da relação entre o grau de cura da resina e a sua viscosidade (massa molecular), ponto de gelificação, propriedades elásticas do gel, etc. Devido ao carácter não linear desta polimerização, a descrição da rede tridimensional destas resinas tem sido feita recorrendo aos modelos estatísticos não lineares introduzidos por Flory e Stockmayer, e mais tarde, generalizados por Gordon através da teoria dos processos ramificados. Devido à sua simplicidade matemática (o passo fundamental é apenas a obtenção das funções geradoras dos momentos), a teoria dos processos ramificados permite tomar facilmente em conta fenómenos como a variação da reactividade dos grupos terminais. Por esta razão, tem sido preferencialmente usada por diversos autores na descrição do processo de cura das resinas epóxicas. O caso da polimerização de uma diamina com um diepóxido estudada por Dusek *et al.*, 1975 e Lunak e Dusek, 1975 serve como exemplo (ver também Dusek e Bleha, 1977 e Dusek e Ilavsky, 1983). Mais recentemente, a mesma teoria foi aplicada ao estudo da cura de um tetraepóxido com uma diamina primária por Tsou e Peppas, 1989. É salientada por estes

autores a simplicidade matemática da teoria dos processos ramificados na análise particular deste sistema relativamente, por exemplo, à derivação recursiva da teoria dos processos ramificados proposta por Macosko e Miller (Macosko e Miller, 1976 e Miller e Macosko, 1976).

No processo de cura das resinas epóxicas constituem-se sistemas controlados cineticamente e com distribuição uniforme de reagentes (Dusek, 1986). Para além disso, é conhecida a menor reactividade das amins secundárias relativamente às primárias, o que constitui um efeito de substituição sobre os seus hidrogénios. A temperaturas suficientemente elevadas ocorre também a reacção de eterificação dos grupos epóxidos sobre os hidroxilos entretanto formados. Por estas razões, a previsão rigorosa das propriedades das resinas epóxicas exige aplicação de um modelo cinético. No trabalho aqui apresentado é feita a comparação entre as previsões do método estequiométrico e teoria dos processos ramificados (exacto para equilíbrio químico) para a cura de um tetraepóxido com uma diamina primária (ver também Costa e Dias, 1994). Esta análise será posteriormente estendida ao cálculo cinético das propriedades elásticas do gel.

Na tabela 1.3.2 estão representadas as estruturas químicas dos monómeros que constituem o sistema químico particular aqui analisado. Tal como em Tsou e Peppas (1988) é considerado o sistema químico constituído pelo tetraepóxido N,N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM) e pela diamina primária 4,4'-diaminodifenilsulfona (DADPS). Existem provas experimentais da ocorrência de reacções de eterificação entre grupos epóxido e hidroxilos para este sistema (ver por exemplo Morgan, 1985). Este sistema químico é de particular importância no fabrico de painéis de materiais compósitos para a aeronáutica.

Tabela 1.3.2 Estrutura química de dois monómeros usados na cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

Monómero	Fórmula química	Designação
4,4'-diaminodifenilsulfona (DADPS)		X ₁
N,N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano (TGDDM)		X ₂

O primeiro passo a considerar no processo de cura é a reacção entre um grupo epóxido e uma amina primária, tal como representado na figura 1.3.17. Desta reacção resulta a formação de uma amina secundária e de um grupo hidroxilo.

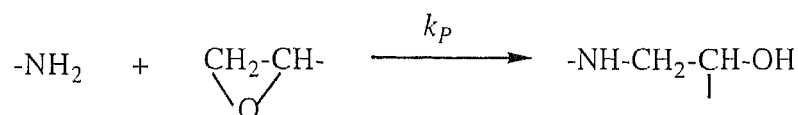


Figura 1.3.17 Reacção entre amina primária e um grupo epóxido no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

A amina secundária resultante do passo anterior pode também reagir com um grupo epóxido (figura 1.3.18) com formação de um novo grupo hidroxilo. Devido ao facto da amina secundária reagir mais lentamente do que a primária, é necessário distinguir este passo com atribuição de uma constante cinética diferente da anterior.

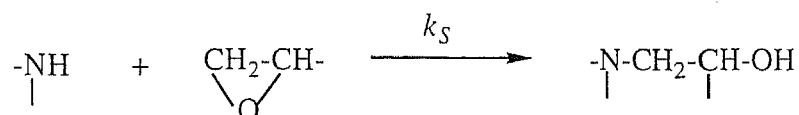


Figura 1.3.18 Reacção entre amina secundária e um grupo epóxido no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

A reacção de eterificação dos grupos epóxido pode ocorrer sobre um hidroxilo pertencente a uma unidade hidroxietilamina ou a um hidroxietilenoéter como está representado nas figura 1.3.19 e 1.3.20 (a necessidade desta distinção será analisada no cálculo das propriedades elásticas).

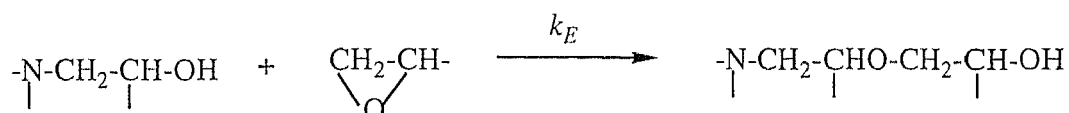


Figura 1.3.19 Reacção entre o grupo hidroxietilamina e um grupo epóxido no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

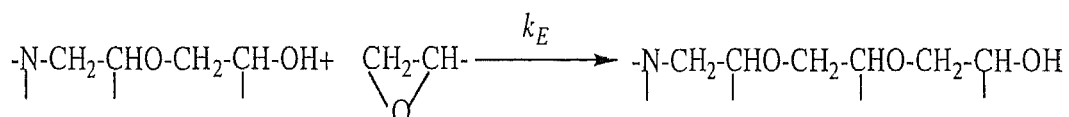


Figura 1.3.20 Reacção entre o grupo hidroxietilenoéter e um grupo epóxido no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

Na tabela 1.3.3 estão genericamente representados os grupos reactivos a considerar no âmbito do método estequiométrico, segundo o esquema cinético atrás apresentado. A descrição do sistema é portanto feita com $N_A = 5$ grupos reactivos e $N_X = 2$ unidades repetitivas. Na tabela 1.3.4 está representado o esquema cinético considerado, agora escrito de uma forma genérica e de acordo com a notação adoptada no método estequiométrico. As matrizes representadas pelas equações (1.3.160) e (1.3.161) reflectem de uma forma compacta entre que grupos reactivos se verificam as reacções químicas e qual a sua estequiometria.

Tabela 1.3.3 Grupos reactivos considerados no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

Grupo	Fórmula química	Designação
Amina primária	$-\text{NH}_2$	A_1
Epóxido	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	A_2
Amina secundária	$-\text{NH}-$	A_3
Hidroxietilamina	$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \end{array}$	A_4
Hidroxietilenoéter	$\begin{array}{c} -\text{NCH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \quad \end{array}$	A_5

Tabela 1.3.4 Representação genérica do esquema cinético considerado no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

Reacção química	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos globais
$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_{12}=k_P} A_3 + A_4$	$\bar{v}_{12} = \alpha_3/\alpha_1 \quad \bar{v}_{21} = \alpha_4/\alpha_2$	$\bar{\omega}_{12} = \frac{\alpha_3\alpha_4}{\alpha_1\alpha_2}$
$A_3 + A_2 \xrightarrow{k_{23}=k_S} A_4$	$\bar{v}_{32} = 1/\alpha_3 \quad \bar{v}_{23} = \alpha_4/\alpha_2$	$\bar{\omega}_{23} = \frac{\alpha_4}{\alpha_2\alpha_3}$
$A_4 + A_2 \xrightarrow{k_{24}=k_E} A_5$	$\bar{v}_{42} = 1/\alpha_4 \quad \bar{v}_{24} = \alpha_5/\alpha_2$	$\bar{\omega}_{24} = \frac{\alpha_5}{\alpha_2\alpha_4}$
$A_5 + A_2 \xrightarrow{k_{25}=k_E} A_5$	$\bar{v}_{52} = 1/\alpha_5 \quad \bar{v}_{25} = \alpha_5/\alpha_2$	$\bar{\omega}_{25} = \frac{1}{\alpha_2}$

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \alpha_3/\alpha_1 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_4/\alpha_2 & 0 & \alpha_4/\alpha_2 & \alpha_5/\alpha_2 & \alpha_5/\alpha_2 \\ 0 & 1/\alpha_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\alpha_4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\alpha_5 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.3.160)$$

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\alpha_3\alpha_4}{\alpha_1\alpha_2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\alpha_3\alpha_4}{\alpha_1\alpha_2} & 0 & \frac{\alpha_4}{\alpha_2\alpha_3} & \frac{\alpha_5}{\alpha_2\alpha_4} & \frac{1}{\alpha_2} \\ 0 & \frac{\alpha_4}{\alpha_2\alpha_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\alpha_5}{\alpha_2\alpha_4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\alpha_2} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.3.161)$$

Quando se parte dos monómeros puros, a transformada discreta da distribuição inicial de graus de polimerização é dada por:

$$\bar{P}_0 = X_1\xi_1\alpha_{10}^2 + X_2\xi_2\alpha_{20}^4 = X_2(r\xi_1\alpha_{10}^2 + \xi_2\alpha_{20}^4) \quad (1.3.162)$$

em que r representa a razão molar inicial entre hidrogénios activos da diamina e grupos epóxido, ou seja:

$$r = \frac{X_1}{X_2} \quad (1.3.163)$$

A reacção entre as aminas e grupos epóxido é autocatalisada pelos grupos hidroxilo (Dusek, 1986) e, por isso, as constantes cinéticas anteriormente definidas são aparentes. O mesmo se passa relativamente às reacções dos grupos epóxido com os próprios hidroxilo, sendo portanto:

$$k_{12} = k_{21} = k_{12}^0 + k'_{12}(A_4 + A_5) \quad (1.3.164)$$

$$k_{23} = k_{32} = k_{23}^0 + k'_{23}(A_4 + A_5) \quad (1.3.165)$$

$$k_{24} = k_{42} = k_{24}^0 + k'_{24}(A_4 + A_5) \quad (1.3.166)$$

$$k_{25} = k_{52} = k_{24} = k_{24}^0 + k'_{24}(A_4 + A_5) \quad (1.3.167)$$

Embora a variação das constantes cinéticas aparentes com a conversão não constitua qualquer problema (dado o carácter numérico do método estequiométrico), será aqui também considerado (à semelhança de Tsou e Peppas, 1988) que as constantes cinéticas aparentes são independentes da conversão.

O tratamento deste sistema pela teoria dos processos ramificados exige o conhecimento das fracções (probabilidades) das diferentes unidades estruturais do sistema. Nomeadamente, é necessário conhecer a fracção de amina primária a_p , sob a forma de amina secundária a_s e sob a forma de amina terciária a_t . Por outro lado, para os grupos epóxido é necessário conhecer a sua fracção (relativamente à concentração inicial) por reagir e_0 , fracção de epóxidos que reagiram com uma amina e_a , fracção que reagiu com um epóxido e_e e fracção que reagiu com dois epóxidos e_{ee} . Estas fracções podem ser calculadas a partir das leis cinéticas dos grupos activos considerados, de acordo com o esquema cinético anteriormente apresentado (ver analogia com os grupos activos definidos pelo método estequiométrico). Em termos da fracção de amina por converter, essas leis cinéticas são:

$$\frac{da_s}{da_p} = \gamma_s \frac{a_s}{a_p} - 1 \quad (1.3.168)$$

$$\frac{da_t}{da_p} = -\gamma_s \frac{a_s}{a_p} \quad (1.3.169)$$

$$\frac{de_a}{da_p} = r \left(-1 - \gamma_s \frac{a_s}{a_p} + \frac{1}{r} \gamma_E \frac{e_a}{a_p} \right) \quad (1.3.170)$$

$$\frac{de_e}{da_p} = -\gamma_E \frac{e_a}{a_p} \quad (1.3.171)$$

$$\frac{de_{ee}}{da_p} = -\gamma_E \frac{e_e}{a_p} \quad (1.3.172)$$

sendo:

$$\gamma_s = k_s/k_p \quad (1.3.173)$$

$$\gamma_E = k_E/k_p \quad (1.3.174)$$

A partir da solução numérica ou analítica (ver para este caso Tsou e Peppas, 1988) do sistema de equações diferenciais anterior, fica disponível toda a informação necessária na formulação deste sistema pela teoria dos processos ramificados. Para além disso, a conversão de grupos amina (balanço aos hidrogénios dos grupos amina) é dada por:

$$\hat{X}_1 = 1 - a_p - \frac{1}{2}a_s = \frac{2a_t + a_s}{2} \quad (1.3.175)$$

Por outro lado, a contagem das formas possíveis de encontrar as unidades epóxido permite escrever que a sua conversão é dada a partir das fracções definidas anteriormente por:

$$\hat{X}_2 = e_a + 2e_e + e_{ee} \quad (1.3.176)$$

Note-se a necessidade de contagem dupla das unidades que reagiram com um epóxido devido ao facto desta unidade transportar dois grupos epóxido (uma abordagem alternativa é encontrada em Tsou e Peppas, 1988) como fica claro se forem observadas as figuras 1.3.19 e 1.3.20.

A formulação das funções geradoras dos momentos para os dois tipos de unidades presentes no sistema (diamina e tetraepóxido) é feita analisando todas as possibilidades de ligação desse motivo com a geração seguinte. Consideremos uma unidade diamina na geração zero. A probabilidade de um dos seus grupos amina não estar ligado a nenhuma outra unidade é dada por a_p , a probabilidade de haver uma ligação amina-epóxido é a_s , enquanto a probabilidade de ligação entre grupo amina e dois epóxidos é dada por a_t . Desta forma, a função geradora dos momentos para uma unidade diamina na geração zero é:

$$\bar{F}_0^1 = (a_p + a_s\xi_2 + a_t\xi_2^2)^2 \quad (1.3.177)$$

Da mesma forma, para uma unidade tetraepóxido:

$$\bar{F}_0^2 = (e_0 + e_a\xi_1 + e_e\xi_2 + e_e\xi_1\xi_2 + e_{ee}\xi_2^2)^4 \quad (1.3.178)$$

As funções geradoras dos momentos para uma geração qualquer superior a zero são directamente obtidas das igualdades (1.3.179) e (1.3.180):

$$\bar{F}_1^1 = \frac{\sum_{i=1}^2 \frac{\partial \bar{F}_0^1}{\partial \xi_i}}{\sum_{i=1}^2 \frac{\partial \bar{F}_0^1}{\partial \xi_i} \Big|_{\xi=1}} = \frac{(a_s + 2a_t\xi_2)(a_p + a_s\xi_2 + a_t\xi_2^2)}{2\hat{X}_1} \quad (1.3.179)$$

As funções geradoras dos momentos constituem a base necessária ao cálculo das propriedades da resina epóxida ao longo da conversão. No estado de após gelificação é necessário encontrar as probabilidades de extinção através da resolução do sistema de equações algébricas obtido de (1.3.179) e (1.3.180). Propriedades como a fracção de sol e massas moleculares médias seguem directamente da formulação clássica da teoria dos processos

ramificados (uma análise mais exaustiva deste tipo de tratamento pode ser encontrada no quarto capítulo deste trabalho).

$$\bar{F}_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^2 \frac{\partial \bar{F}_0^2}{\partial \xi_i}}{\sum_{i=1}^2 \frac{\partial \bar{F}_0^2}{\partial \xi_i} \Big|_{\xi=1}} = \frac{(e_0 + e_a \xi_1 + e_e \xi_2 + e_e \xi_1 \xi_2 + e_{ee} \xi_2^2)^3 (e_a + e_e + e_e \xi_1 + e_e \xi_2 + 2e_{ee} \xi_2)}{e_a + 3e_e + 2e_{ee}} \quad (1.3.180)$$

De seguida serão apresentados os resultados obtidos na simulação deste sistema pelo método estequiométrico e teoria dos processos ramificados cujas simulações exigem também o desenvolvimento de um pequeno procedimento numérico. À semelhança de Tsou e Peppas (1988), serão usados nestas simulações os parâmetros cinéticos referentes à reacção de cura a 200 C: $\gamma_s = k_s/k_p = 0.2$ e $\gamma_E = k_E/k_p = 0.005$. A massa molecular da diamina é $M_{X_1} = 248$ e do tetraepóxido $M_{X_2} = 422$. Como no processo de policondensação não há a libertação de produtos de reacção, no âmbito do método estequiométrico devem ser atribuídos valores nulos de massa molecular aos grupos terminais: $M_{A_i} = 0 \quad i = 1, 5$.

De uma forma genérica e com cálculo dos momentos até à terceira ordem, a simulação deste sistema pelo método estequiométrico exige a integração de um sistema de $N_{eq} = 309$ equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, em conjunto com a resolução do sistema de $N_A = 5$ equações algébricas não lineares para os valores iniciais das características.

Na figura 1.3.21 está representada a massa molecular média em peso em função da conversão de grupos epóxido no processo de cura de TGDDM com DAPS. Estes resultados foram obtidos pelo método estequiométrico e dizem respeito a três valores diferentes da razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido. Quando se aumenta a quantidade relativa inicial de epóxido, a gelificação ocorre para conversões inferiores devido ao maior grau de ramificação promovido pelas reacções de eterificação. Na figura 1.3.22 representa-se a fracção de sol calculada pelo método estequiométrico para as mesmas composições iniciais do sistema. Nos sistemas com excesso de diamina permanece uma quantidade final de material solúvel devido ao seu excesso estequiométrico.

Sob o ponto de vista numérico, a principal particularidade do método estequiométrico consiste no cálculo dos valores iniciais das características, procedimento fundamental na descrição do estado de pós-gel. Neste caso particular existem cinco incógnitas a determinar de acordo com o procedimento numérico já apresentado.

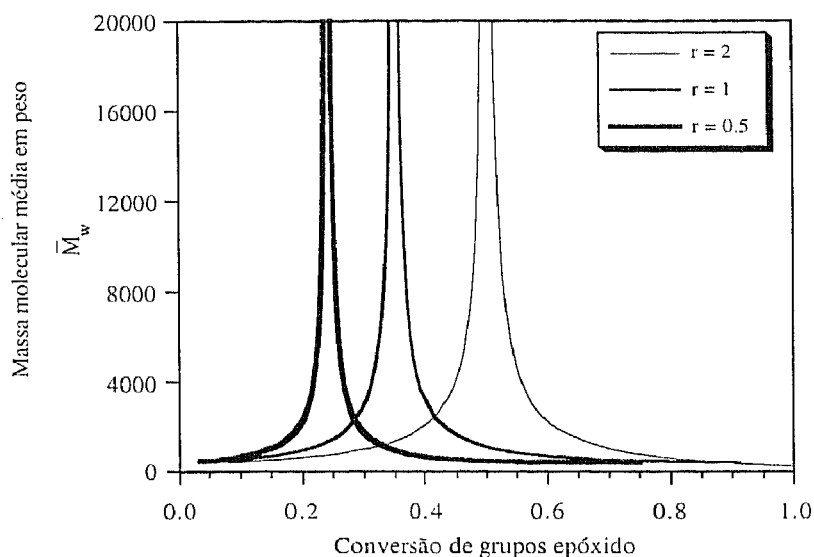


Figura 1.3.21 Massa molecular média em peso em função da conversão de grupos epóxido calculada pelo método estequiométrico. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com três valores diferentes da razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido r .

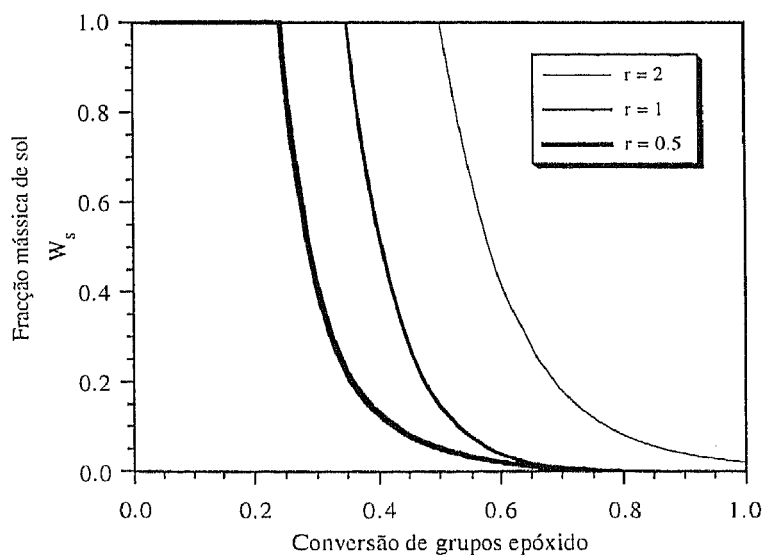


Figura 1.3.22 Fracção mássica de sol em função da conversão de grupos epóxido calculada pelo método estequiométrico. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com três valores diferentes da razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido r .

Depois de localizado o ponto de gelificação, este processo deve ser iniciado encontrando uma solução para um valor final de tempo (conversão) próximo da gelificação (não demasiado próximo para evitar a convergência para a solução trivial). Uma vez sobre o ramo de soluções pretendido, o processo de continuação ao longo do tempo final permite estender o cálculo para valores superiores de tempo (conversão). Neste sistema em particular e para composições com diamina em defeito, para valores finais de conversão de epóxido, é necessário apertar o passo de continuação de modo a facilitar a convergência do método de Newton-Raphson pois a concentração de amina torna-se virtualmente nula o que introduz instabilidade numérica no sistema (estes aspectos serão analisados em particular nos capítulos seguintes deste trabalho).

Nas figuras 1.3.23 e 1.3.24 são comparados os valores da massa molecular média em peso e da fracção de sol, calculados pelo método estequiométrico e pela teoria dos processos ramificados. As pequenas diferenças observadas entre as previsões dos dois métodos seriam mais acentuadas para valores superiores (mas pouco realistas) de efeitos de substituição nos hidrogénios da amina primária, ou seja, para valores extremos da razão k_s/k_p . Este aspecto foi analisado no exemplo de aplicação anterior. Para além disso, as reacções de eterificação conferem a esta policondensação um carácter de poliadição, como é claro do esquema cinético apresentado. É conhecido que nas poliadições irreversíveis a teoria dos processos ramificados deixa de ter validade pois prevê distribuições de graus de polimerização do tipo Schulz-Flory quando se verificam na realidade distribuições do tipo Poisson: para valores elevados da razão k_E/k_p aumenta a diferença entre as previsões dos dois métodos. A comparação entre as previsões do método estequiométrico e teoria dos processos ramificados nas poliadições irreversíveis será também abordada neste trabalho (capítulos quatro e cinco).

Na figura 1.3.25 está representada a distribuição em número de graus de polimerização de unidades de TGDDM, calculadas para diferentes conversões de grupos epóxido num sistema com $r=1$. Estas distribuições foram obtidas pelo método estequiométrico usando o procedimento numérico anteriormente descrito. As três distribuições apresentadas são demonstrativas da sequência entre o estado de pré-gelificação (conversão de epóxidos = 0.22), ponto de gelificação em que se verifica o alargamento da distribuição e estado de pós-gel (conversão = 0.61) em que a distribuição da fracção solúvel volta a deslocar-se para baixa gama de graus de polimerização. O controlo do erro no cálculo destas distribuições é feito através do valor calculado na inversão de $P(0)$ que, neste caso, não é zero mas sim a concentração de diamina livre. O valor correcto desta concentração pode ser calculado independentemente através do respectivo balanço material à diamina livre. Neste caso, para a distribuição no ponto de gelificação e com $N=8192$ obtém-se $E_{MAX} \approx 1 \times 10^{-10}$. O mesmo tipo de tratamento permite calcular a distribuição marginal relativamente às unidades de diamina.

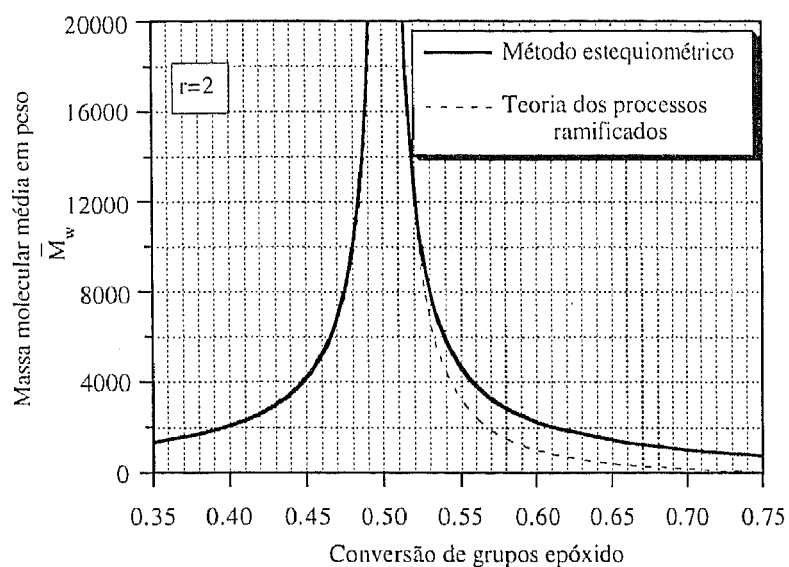


Figura 1.3.23 Comparação entre a massa molecular média em peso obtida pelo método estequiométrico e teoria dos processos ramificados. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido $r=2$.

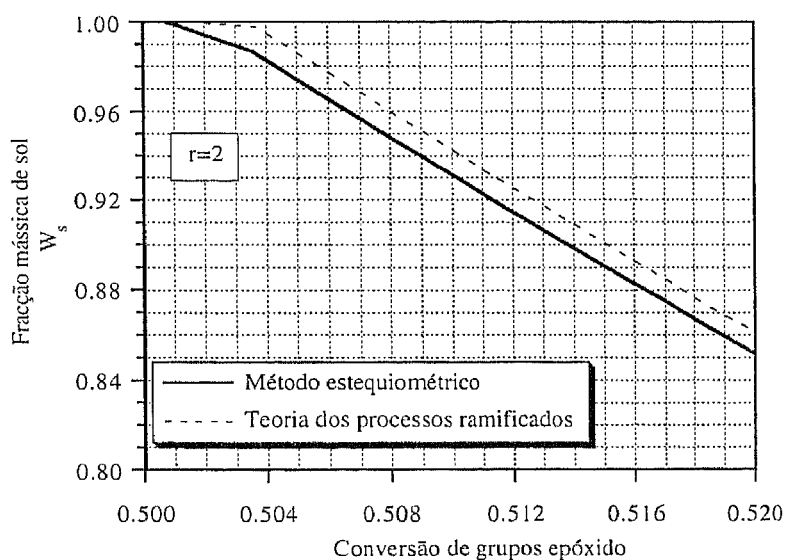


Figura 1.3.24 Comparação entre a fracção mássica de sol obtida pelo método estequiométrico e teoria dos processos ramificados. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido $r=2$.

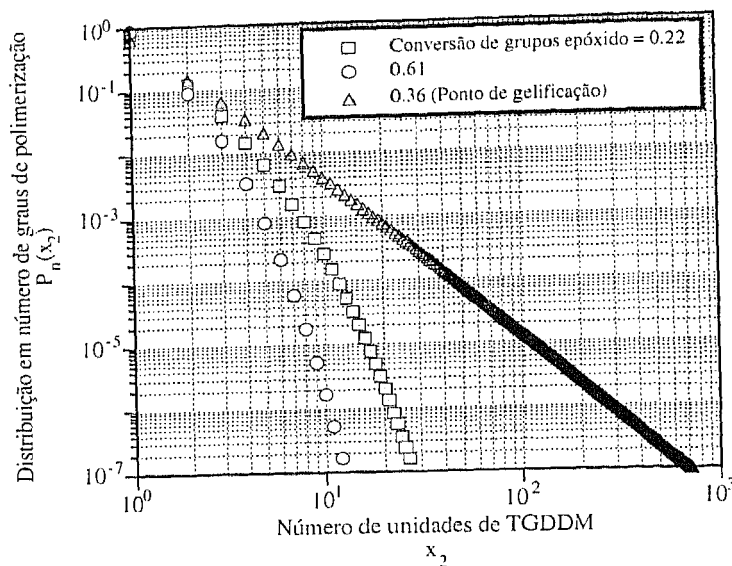


Figura 1.3.25 Distribuição de graus de polimerização em número de unidades de TGDDM obtida pelo método estequiométrico para diferentes conversões de grupos epóxico. Cura de um tetraepóxico (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxico $r=1$.

O cálculo da distribuição conjunta do número de unidades exige a integração das características no plano complexo sobre a superfície de uma esfera discretizada para ξ_1 e ξ_2 e com raio menor ou igual a um.

1.4 PREVISÃO DA ESTRUTURA DO GEL E SUAS PROPRIEDADES ELÁSTICAS

1.4.1 Conceitos gerais.

A utilização eficiente de qualquer material polimérico e a determinação das suas propriedades únicas requer um conhecimento detalhado da sua estrutura molecular. É assim de todo o interesse o estabelecimento de relações quantitativas entre a estrutura de um material e as suas propriedades físicas. Este tipo de considerações é fundamental no estabelecimento de relações entre a estrutura das redes tridimensionais de um polímero e o seu comportamento elástico. No entanto, os métodos usuais de caracterização estrutural dos polímeros não podem ser aplicados às redes tridimensionais, dado que estas não podem ser molecularmente dispersas num solvente. Este facto tem dificultado a obtenção das relações estrutura-propriedades destes materiais elásticos. Uma forma de resolver este problema consiste na preparação de redes tridimensionais elásticas modelo, ou seja, redes de polímero de estrutura controlada e

independentemente conhecida. Estas redes modelo servem posteriormente para testar os modelos matemáticos predictivos das propriedades elásticas dos materiais. Uma ampla revisão destes aspectos pode ser encontrada nos trabalhos de Mark (1982), Candau *et al.* (1982) e Staverman (1982).

Pioneiros da química macromolecular como Kuhn, Guth, James, Mark, Flory, Gee e Treloar tiveram também um papel decisivo no desenvolvimento da teoria da elasticidade das borrachas (ver Flory (1953) e Treloar (1975)). Apesar do intenso esforço de investigação despendido na descrição das redes de polímeros, ainda hoje muitos problemas desta área continuam por resolver. As propriedades elásticas do gel são determinadas pelas concentrações de junções elasticamente activas, EANJ e de cadeias elasticamente activas, EANC designadas respectivamente por μ_e e ν_e . Por **junção elasticamente activa** entende-se um conjunto de átomos solidários ligados a três ou mais cadeias independentes da rede macromolecular (cadeias com continuação infinita). Uma **cadeia elasticamente activa** é uma cadeia flexível (com possibilidade de rotação livre) que liga duas junções elasticamente activas (figura 1.4.1).

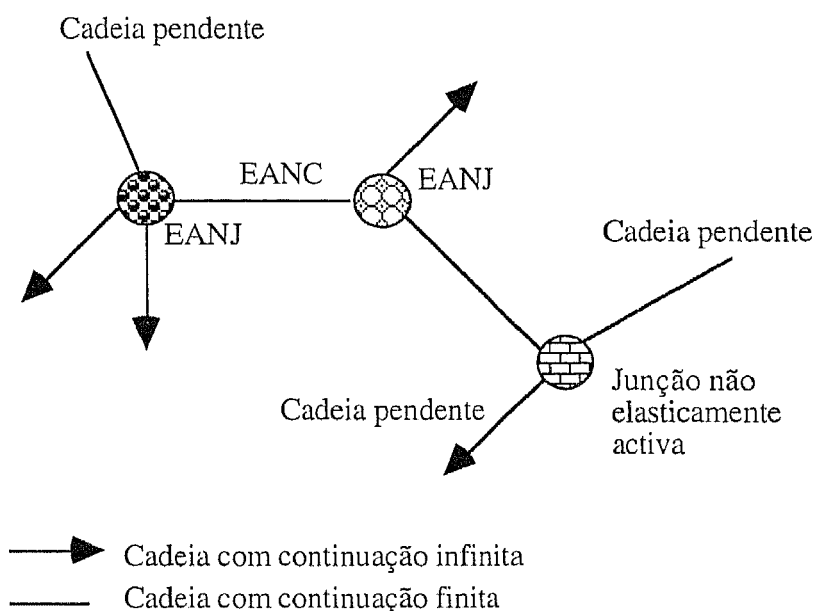


Figura 1.4.1 Cadeias elasticamente activas (EANC) e junções elasticamente activas (EANJ).

A representação do comportamento elástico das cadeias macromoleculares é feito usualmente em termos de um dos dois modelos extremos: o modelo da rede afim ou o modelo da rede fantasma. No modelo da rede afim é suposto que em qualquer deformação da rede é conservada a topologia das ligações entre motivos, de modo que as posições relativas entre as junções não é alterada depois de uma solicitação elástica da rede. No modelo da rede fantasma são permitidos movimentos independentes das junções até se atingir novamente o equilíbrio

elástico. Não são proibidos os movimentos que conduziriam à intersecção das cadeias e daí a designação de rede fantasma (rede penetrável como um fantasma). Nenhum dos modelos é inteiramente correcto, principalmente a deformações elevadas, mas até ao momento não existem melhores alternativas. Para pequenas deformações, o comportamento real de uma rede elástica é intermédio entre os dois modelos sendo o módulo de rigidez bem descrito pela relação:

$$G_e = (\nu_e - h\mu_e)RT + G_{N_e}^0 T_e \quad (1.4.1)$$

O parâmetro empírico h varia entre zero e um e descreve o comportamento intermédio entre o modelo da rede afim, $h=0$, e rede fantasma, $h=1$ (Dossin e Graessley, 1979). O termo adicional $G_{N_e}^0 T_e$ é introduzido (Langley, 1968) de modo a ter em conta a possibilidade de ensarilhamento entre as cadeias. Este termo depende da natureza química do polímero $G_{N_e}^0$ e das interações entre cadeias T_e . Apesar da equação (1.4.1) assentar em bases experimentais (ver por exemplo Pearson e Graessley, 1980, Valles e Macosko, 1979, Gottlieb *et al.*, 1981 e Dusek, 1986), o conceito de ensarilhamento de cadeias foi posto em causa em diversos trabalhos (por exemplo Flory e Erman, 1984 e Lee e Eichinger, 1990). Da equação (1.4.1) fica também claro que na determinação das propriedades elásticas da rede macromolecular é indispensável o cálculo da concentração de EANC e EANJ (e eventualmente também o factor de ensarilhamento).

O cálculo da concentração de EANC e EANJ foi formulado através da teoria dos processos ramificados por Dobson e Gordon (1964). Mais tarde a derivação recursiva da teoria dos processos ramificados (Miller e Macosko, 1976, 1980) foi aplicada ao cálculo destas propriedades em sistemas químicos mais complexos. No entanto, a teoria dos processos ramificados é rigorosamente válida apenas para sistemas em equilíbrio químico. Para sistemas sob controlo cinético, podem eventualmente ocorrer diferenças significativas entre as previsões produzidas pela teoria dos processos ramificados e por métodos cinéticos, estes rigorosamente válidos nestas condições. O método estequiométrico foi já usado para ilustrar este facto em sistemas com elevados efeitos de substituição nos seus grupos terminais.

Ainda muito recentemente era considerado não ser possível encontrar um tratamento cinético capaz de fazer a previsão das propriedades elásticas das redes de polímeros (Dusek, 1985 e Dusek, 1991). No trabalho de Costa e Dias (1994) é apresentada uma forma de ultrapassar este problema através de uma formulação matemática semelhante à usada na descrição da distribuição de graus de polimerização. Nesse trabalho foi formulado o problema geral da previsão das propriedades elásticas numa polimerização não linear irreversível. A informação relevante continua a ser o conjunto de coeficientes estequiométricos envolvidos nos

processos cinéticos que constituem a polimerização. O termo "método estequiométrico" continua portanto a ser apropriado neste contexto.

Neste capítulo é feita uma descrição do método introduzido por Costa e Dias, nomeadamente no que diz respeito à sua componente numérica que é essencial na descrição das propriedades do pós-gel de uma polimerização em geral. A policondensação de um monómero trifuncional com efeitos de substituição e o processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina serão de novo estudados em particular. A análise anteriormente feita para a distribuição de graus de polimerização e cálculo de massas moleculares médias será agora estendida ao cálculo da estrutura do gel e suas propriedades elásticas.

Na maior parte dos casos, os motivos repetitivos possuem múltiplas junções internas ligadas entre si por cadeias flexíveis. Por esta razão, e para efeitos do cálculo de propriedades elásticas, os motivos repetitivos não podem em geral ser considerados pontuais porque as junções internas e ligações internas podem eventualmente contribuir para a concentração de EANJ ou EANC. Consideremos que no motivo X_m estão presentes N_{J_m} diferentes tipos de junções, cada uma delas designada por X_{mn} (o primeiro índice identifica o motivo e o segundo o tipo de junção) com $n = 1, N_{J_m}$. O número de junções do tipo X_{mn} presentes nesse monómero representa-se por $N_{J_{mn}}$. No início, cada junção X_{mn} está ligada a $N_{A_i J_{mn}}$ grupos terminais do tipo A_i e a $N_{V_{J_{mnk}}}$ outras junções do tipo X_{mk} . Uma ligação entre as junções X_{mn} e X_{mk} designa-se por $V_{J_{mnk}}$ (figura 1.4.2).

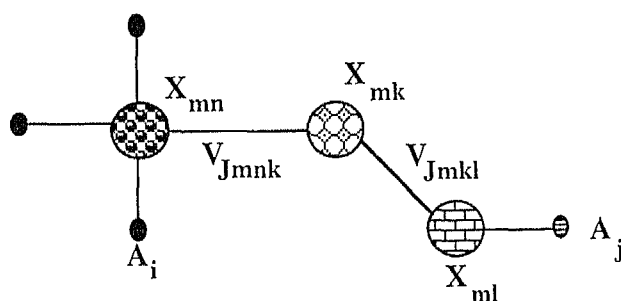


Figura 1.4.2 Junções internas no motivo repetitivo X_m .

No decorrer da polimerização as ligações fixas entre junções internas permanecem inalteráveis, no entanto, com a conversão dos grupos terminais é adicionada a uma dada junção um número variável de grupos de ligação (ligação entre grupos terminais) para além de possibilidade de surgirem nessa junção novos tipos de grupos terminais (por exemplo devido a efeitos de substituição). A descrição da estrutura do gel e o cálculo da concentração de EANC e EANJ passa pelo conhecimento do número e tipo de ligações existente em cada junção. As ligações entre junções são fixas sendo portanto conhecido o seu estado ao longo da

polimerização. É no entanto necessário descrever a variação do número e tipo de grupos de ligação e grupos de terminais ao longo da polimerização. Seja $\mathbf{X}_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$ uma junção do tipo \mathbf{X}_{mn} ligada a \mathbf{a} grupos terminais e a \mathbf{v} grupos de ligação. A sua concentração molar é $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$ e a respectiva transformada discreta $\bar{X}(\alpha_j, \varphi)$ define-se por:

$$\bar{X}_{mn}(\alpha_j, \varphi) = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \alpha_{j1}^{a_1} \dots \alpha_{jN_A}^{a_{N_A}} \varphi_1^{v_1} \dots \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v}) \quad (1.4.2)$$

A necessidade da distinção do vector parâmetros dos grupos terminais α_j relativamente ao vector usado na transformada discreta de graus de polimerização ficará clara quando se calcularem as características da equação de balanço para $\bar{X}_{mn}(\alpha_j, \varphi)$.

A descrição do número e tipo de ligações que saem de cada junção permite fazer o cálculo da sua contribuição para as propriedades elásticas do gel. No fundo, este cálculo resume-se a conhecer número de ligações com continuação infinita que partem de cada junção. De uma dada junção \mathbf{X}_{mn} podem partir $z=0,1,2,3,\dots$ cadeias com continuação infinita e podem estar a ela ligados \mathbf{a} grupos terminais. A distribuição do número de cadeias infinitas de uma dada junção será designada por $T_{mn}(\mathbf{a}, z)$ e a respectiva transformada discreta define-se por:

$$\bar{T}_{mn}(\alpha_j, \zeta) = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{z=0}^{\infty} \alpha_{j1}^{a_1} \dots \alpha_{jN_A}^{a_{N_A}} \zeta^z T_{mn}(\mathbf{a}, z) \quad (1.4.3)$$

Consideremos um dado grupo de ligação \mathbf{V}_{ij} , a fracção destas ligações cuja continuação no sentido de \mathbf{i} para \mathbf{j} não é infinita designa-se por probabilidade de extinção u_{ij} . Em geral, a probabilidade de extinção u_{ij} é diferente de u_{ji} (sentido de \mathbf{j} para \mathbf{i}) porque a continuação nos dois sentidos de uma dada ligação não é necessariamente simétrica. Da mesma forma, para uma ligação entre duas junções de um motivo \mathbf{V}_{jmnk} , a probabilidade dessa ligação no sentido de \mathbf{n} para \mathbf{k} não ter continuação infinita designa-se por u_{jmnk} . Para estas ligações também não existe simetria na sua continuação e portanto a probabilidade de extinção em sentido contrário é u_{jmnk} .

Se na equação (1.4.2) fizermos a mudança de variável:

$$\varphi_{ij} = u_{ij} + (1 - u_{ij})\zeta \quad (1.4.4)$$

fazemos associar ao parâmetro ζ o facto da ligação ter continuação infinita. Por outro lado, no desenvolvimento em binómio de Newton do termo $(u_{ij} + (1 - u_{ij})\zeta)^{v_{ij}}$ os coeficientes de ζ^z representam precisamente as probabilidades de encontrar z cadeias com continuação infinita e $v_{ij} - z$ com continuação finita. Para cada junção, do desenvolvimento em binómio de Newton do termo $(u_{jmnk} + (1 - u_{jmnk})\zeta)^{N_{jmnk}}$ resulta que os coeficientes de ζ^z representam também as

probabilidades de encontrar z ligações do tipo \mathbf{V}_{Jmnk} com continuação infinita. Destas considerações resulta a relação:

$$\bar{T}_{mn}(\alpha_J, \zeta) = \prod_{k=1}^{N_{Jm}} [u_{Jmnk} + (1 - u_{Jmnk})\zeta]^{N_{VJmnk}} \bar{X}_{mn}(\alpha_J, \mathbf{u} + (\mathbf{1}_{N_V} - \mathbf{u})\zeta) \quad (1.4.5)$$

Na dedução desta relação está inerente a consideração da distribuição em estrutura de árvore das unidades repetitivas, não sendo portanto contemplada a possibilidade de formação de ciclos intramoleculares.

Por definição, de uma junção elasticamente activa partem três ou mais ligações com continuação infinita e portanto:

$$\begin{aligned} \mu_e &= \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{Jm}} \sum_{z=3}^{\infty} \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} T_{mn}(\mathbf{a}, z) \\ &= \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{Jm}} \left[\bar{T}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, 1) - \bar{T}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) - \frac{\partial \bar{T}_{mn}}{\partial \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{T}_{mn}}{\partial^2 \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) \right] \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

A concentração de cadeias elasticamente activas é metade da concentração de cadeias com continuação infinita que partem de todas as junções elasticamente activas:

$$\begin{aligned} \nu_e &= \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{Jm}} \sum_{z=3}^{\infty} \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} z T_{mn}(\mathbf{a}, z) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{Jm}} \left[\frac{\partial \bar{T}_{mn}}{\partial \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 1) - \frac{\partial \bar{T}_{mn}}{\partial \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) - \frac{\partial^2 \bar{T}_{mn}}{\partial^2 \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) \right] \end{aligned} \quad (1.4.7)$$

A fracção mássica de material pendente no gel w_p é a fracção mássica de material ligado ao gel por não mais do que duas ligações com continuação infinita:

$$\begin{aligned} w_p + w_s &= \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{Jm}} \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \left(\bar{M}_{X_{mn}} + a_1 M_{A_1} + \dots a_{N_A} M_{A_{N_A}} \right) [T_{mn}(\mathbf{a}, 0) + T_{mn}(\mathbf{a}, 1) + T_{mn}(\mathbf{a}, 2)] \\ &= \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{Jm}} \left\{ \bar{M}_{X_{mn}} \left[\bar{T}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) + \frac{\partial \bar{T}_{mn}}{\partial \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{T}_{mn}}{\partial^2 \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) \right] \right. \\ &\quad + M_{A_1} \left[\frac{\partial \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{J_1}}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) + \frac{\partial^2 \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{J_1} \partial \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{J_1} \partial^2 \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) \right] + \dots \\ &\quad \left. + M_{A_{N_A}} \left[\frac{\partial \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{J_{N_A}}}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) + \frac{\partial^2 \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{J_{N_A}} \partial \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{J_{N_A}} \partial^2 \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.4.8)$$

Ao escrever esta equação foi considerado que a massa molecular de cada motivo repetitivo é repartida pelas suas junções, atribuindo-se à junção \mathbf{X}_{mn} o valor de massa molecular média em número de $\bar{M}_{X_{mn}}$.

Um factor de Langley não normalizado T_e^* foi introduzido no trabalho de Costa e Dias (1994) como sendo a raiz quadrada da fracção mássica de material ligada ao gel por duas ou mais cadeias com continuação infinita. O valor de T_e^* é obtido normalizando por T_{eMAX}^* que representa o valor máximo possível para T_e^* .

$$\begin{aligned}\sqrt{T_e^*} &= \sqrt{T_e T_{eMAX}^*} = 1 - \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{J_m}} \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \left(\bar{M}_{X_{mn}} + a_1 M_{A_1} + \dots a_{N_A} M_{A_{N_A}} \right) [T(\mathbf{a}, 0) + T(\mathbf{a}, 1)] \\ &= 1 - \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{J_m}} \left\{ \bar{M}_{X_{mn}} \left[\bar{T}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) + \frac{\partial \bar{T}_{mn}}{\partial \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) \right] \right. \\ &\quad + M_{A_1} \left[\frac{\partial \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{j_1}}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) + \frac{\partial^2 \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{j_1} \partial \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) \right] + \dots \\ &\quad \left. + M_{A_{N_A}} \left[\frac{\partial \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{j_{N_A}}}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) + \frac{\partial^2 \bar{T}_{mn}}{\partial \alpha_{j_{N_A}} \partial \zeta}(\mathbf{1}_{N_A}, 0) \right] \right\}\end{aligned}\quad (1.4.9)$$

Tendo em conta a forma da equação (1.4.5), as derivadas da distribuição de junções que aparecem das equações anteriores podem ser expressas em termos dos momentos da distribuição de cada junção quanto ao número de ligações e grupos terminais:

$$\bar{\Xi}_{mn A_i \dots v_{kl}} = \frac{\partial \dots \partial \dots \bar{X}_{mn}}{\partial \log \alpha_{j_i} \dots \partial \log \phi_{kl} \dots} \quad (1.4.10)$$

De acordo com esta definição, as equações anteriores transformam-se em:

$$\begin{aligned}\mu_e &= \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{J_m}} \left[\bar{X}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{1}_{N_V}) - \left(H_{mn} + H'_{mn} + \frac{1}{2} H''_{mn} \right) \bar{X}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \right. \\ &\quad - (H_{mn} + H'_{mn}) \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} (1 - u_{ij}) \bar{\Xi}_{mn v_{ij}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} H_{mn} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{l=1}^{N_A} (1 - u_{ij})(1 - u_{kl}) \bar{\Xi}_{mn v_{ij} v_{kl}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \right]\end{aligned}\quad (1.4.11)$$

$$\begin{aligned}
v_e = & \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{J_m}} \left\{ H'''_{mn} \bar{X}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{1}_{N_V}) - (H'_{mn} + H''_{mn}) \bar{X}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \right. \\
& + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} (1 - u_{ij}) \left[\Xi_{mn v_{ij}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{1}_{N_V}) - (H_{mn} + 2H'_{mn}) \Xi_{mn v_{ij}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \right] \\
& \left. - H_{mn} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{l=1}^{N_A} (1 - u_{ij})(1 - u_{kl}) \Xi_{mn v_{ij} v_{kl}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \right\}
\end{aligned} \tag{1.4.12}$$

$$\begin{aligned}
w_P + w_s = & \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{J_m}} \left\{ \bar{M}_{X_{mn}} \left[\left(H_{mn} + H'_{mn} + \frac{1}{2} H''_{mn} \right) \bar{X}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) + \right. \right. \\
& + (H_{mn} + H'_{mn}) \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} (1 - u_{ij}) \Xi_{mn v_{ij}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \\
& + \frac{1}{2} H''_{mn} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{l=1}^{N_A} (1 - u_{ij})(1 - u_{kl}) \Xi_{mn v_{ij} v_{kl}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \left. \right] \\
& + \sum_{h=1}^{N_A} M_{A_h} \left[\Xi_{mn A_h}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} (1 - u_{ij}) \Xi_{mn A_h v_{ij}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{l=1}^{N_A} (1 - u_{ij})(1 - u_{kl}) \Xi_{mn A_h v_{ij} v_{kl}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{1.4.13}$$

$$\begin{aligned}
\sqrt{T_e^*} = & 1 - \sum_{m=1}^{N_X} \sum_{n=1}^{N_{J_m}} \left\{ \bar{M}_{X_{mn}} \left[(H_{mn} + H'_{mn}) \bar{X}_{mn}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) + H_{mn} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} (1 - u_{ij}) \Xi_{mn v_{ij}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \right. \right. \\
& \left. \left. + \sum_{h=1}^{N_A} M_{A_h} \left[\Xi_{mn A_h}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} (1 - u_{ij}) \Xi_{mn A_h v_{ij}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u}) \right] \right] \right\}
\end{aligned} \tag{1.4.14}$$

Introduziram-se aqui as seguintes variáveis auxiliares:

$$H_{mn} = \prod_{k=1}^{N_{J_m}} (u_{Jmnk})^{N_{VJmnk}} \tag{1.4.15}$$

$$H'_{mn} = H_{mn} \sum_{k=1}^{N_{J_m}} N_{VJmnk} \frac{1 - u_{Jmnk}}{u_{Jmnk}} \tag{1.4.16}$$

$$H''_{mn} = H_{mn} \left[\left(\sum_{k=1}^{N_{J_m}} N_{VJmnk} \frac{1 - u_{Jmnk}}{u_{Jmnk}} \right)^2 - \sum_{k=1}^{N_{J_m}} N_{VJmnk} \left(\frac{1 - u_{Jmnk}}{u_{Jmnk}} \right)^2 \right] \tag{1.4.17}$$

$$H'''_{mn} = \sum_{k=1}^{N_{J_m}} N_{V_{J_{mn}k}} (1 - u_{J_{mn}k}) \quad (1.4.18)$$

1.4.2 Cálculo da distribuição de cadeias pendentes

As expressões anteriores demonstram que as propriedades e estrutura do gel podem ser obtidas desde que seja possível avaliar a distribuição de cadeias pendentes e grupos terminais de cada junção \mathbf{X}_{mn} sobre os vectores $(\mathbf{a}, \mathbf{v}) = (\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{u})$ e $(\mathbf{a}, \mathbf{v}) = (\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{1}_{N_V})$. Para que tal seja possível é necessário conhecer à partida as próprias probabilidades de extinção dos grupos de ligação e das ligações entre junções. Vejamos então como são obtidas as probabilidades de extinção.

A obtenção da probabilidade de extinção de cada grupo de ligação \mathbf{V}_{ij} passa primeiro pelo cálculo da distribuição de cadeias pendentes quanto ao número de grupos terminais, motivos e grupos de ligação (DCP), dado que é válida a relação:

$$u_{ij} = \frac{\sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_A N_A}=0}^{\infty} V_{ij}(a_1, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X}, v_1, \dots, v_{N_A N_A})}{V_{ij}} = \frac{\bar{V}_{ij}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{1}_{N_X}, \mathbf{1}_{N_A N_A})}{V_{ij}} \quad (1.4.19)$$

em que $V_{ij}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ representa a concentração molar de grupos de ligação \mathbf{V}_{ij} no seguimento dos quais (e no sentido de i para j) estão \mathbf{a} grupos terminais, \mathbf{x} motivos e \mathbf{v} grupos de ligação. A respectiva transformada discreta define-se como usualmente por:

$$\bar{V}_{ij}(\alpha, \xi, \varphi) = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \alpha_1^{a_1} \dots \alpha_{N_A}^{a_{N_A}} \xi_1^{x_1} \dots \xi_{N_X}^{x_{N_X}} \varphi_1^{v_1} \dots \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} V_{ij}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.4.20)$$

A concentração total de grupos de ligação é obtida independentemente através do respectivo balanço material:

$$R_{V_{ij}} = k_{ij} A_i A_j \quad (1.4.21)$$

Como se verá de seguida, a distribuição de cadeias pendentes quanto ao número de grupos terminais, motivos e grupos de ligação está intimamente relacionada com a distribuição de graus de polimerização analisada anteriormente. A obtenção da equação de balanço material para a DCP resulta da consideração de todas etapas que afectam esta distribuição. Na figura 1.4.3 está representado um processo do qual resulta a formação de uma cadeia pendente $\mathbf{V}_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$. A reacção de um grupo qualquer \mathbf{A}_k com um grupo \mathbf{A}_l de uma molécula de

polímero com a constituição indicada leva à formação de uma ligação V_{kl} e de uma cadeia pendente $V_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ (no sentido de \mathbf{k} para \mathbf{l}).

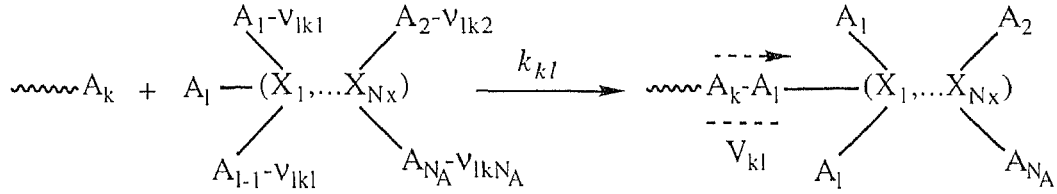


Figura 1.4.3 Processo de formação de uma cadeia pendente $V_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ por reacção entre os grupos terminais A_k e A_l .

Simbolicamente, este processo representa-se por:

$$A_k + P(\mathbf{a} - v_{lk}, \mathbf{x}, \mathbf{v} - \delta_{v_{lk}}) \xrightarrow{a_l A_k k_{kl}} V_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.4.22)$$

A formação de uma cadeia pendente de constituição $V_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ pode resultar também da combinação entre um grupo terminal A_i de uma cadeia pendente do mesmo tipo preexistente com um grupo A_j pertencente a uma molécula de polímero (crescimento da cadeia):

$$V_{kl}(\mathbf{a} - \mathbf{a}' - \omega_{ij}, \mathbf{x} - \mathbf{x}', \mathbf{v} - \mathbf{v}' - \delta_{v_{ij}}) + P(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') \xrightarrow{(a_i - a'_i - \omega_{ji}) a_j k_{ij}} V_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.4.23)$$

A destruição de uma cadeia $V_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ fica a dever-se à reacção de qualquer um dos seus grupos terminais A_i com qualquer outro grupo A_j :

$$V_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) + A_j \xrightarrow{a_i A_j k_{ij}} V_{kl}(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') \quad (1.4.24)$$

As reacções entre grupos terminais que não criam ligações afectam também a distribuição de cadeias pendentes. A sua criação verifica-se quando uma reacção de um grupo A_i de uma cadeia preexistente se realiza nas seguintes condições:

$$V_{kl}(\mathbf{a} - v_i^*, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \xrightarrow{a_i k_i^*} V_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.4.25)$$

Analogamente, a sua destruição por um processo do mesmo tipo verifica-se quando:

$$V_{kl}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \xrightarrow{a_i k_i^*} V_{kl}(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') \quad (1.4.26)$$

As leis cinéticas (1.4.22)-(1.4.26) são a base da formulação da equação de velocidade para a distribuição de cadeias pendentes quanto ao número de grupos terminais, motivos e

grupos de ligação. A aplicação da respectiva transformada discreta às leis de velocidade anteriores é em tudo análoga ao mesmo processo para a distribuição de graus de polimerização analisado anteriormente:

$$\begin{aligned} \bar{R}_{V_u}(\alpha, \xi, \varphi) = & k_{kl} A_k \bar{V}_{lk} \varphi_{kl} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \bar{V}_{kl}}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{\omega}_{ij} \varphi_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_j} - A_j \right) \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \bar{V}_{kl}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{V}_i^* - 1) \end{aligned} \quad (1.4.27)$$

Tal como anteriormente, a introdução desta lei cinética numa equação de balanço, por exemplo de um reactor perfeitamente agitado em regime transitório, resulta numa equação de derivadas parciais para cada tipo de cadeia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{V}_{kl}}{\partial t} = & k_{kl} A_k \bar{V}_{lk} \varphi_{kl} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \bar{V}_{kl}}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{\omega}_{ij} \varphi_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_j} - A_j \right) \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \bar{V}_{kl}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{V}_i^* - 1) - R_{V_L} \bar{V}_{kl} + \frac{\bar{V}_{kl_F}(t) - \bar{V}_{kl}}{\tau} \end{aligned} \quad (1.4.28)$$

Um procedimento semelhante permite calcular as probabilidades de extinção dos grupos de ligação entre junções internas de um dado motivo repetitivo. Neste caso, a velocidade de formação de ligações entre junções é obviamente nula e a sua concentração é obtida directamente da concentração dos respectivos monómeros:

$$V_{J_{mnk}} = N_{J_{mn}} N_{V_{J_{mnk}}} X_m \quad (1.4.29)$$

A concentração de cadeias pendentes com início na junção do tipo X_{mn} e que seguem através da junção X_{mk} , acabando num fragmento com a grupos terminais, x motivos repetitivos e v grupos de ligação designa-se por $V_{J_{mnk}}(a, x, v)$. A probabilidade de extinção de uma cadeia deste tipo é a sua fracção com continuação finita, ou seja:

$$u_{J_{mnk}} = \frac{\sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} V_{J_{mnk}}(a_1, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X}, v_1, \dots, v_{N_V})}{V_{J_{mnk}}} = \frac{\bar{V}_{J_{mnk}}(\mathbf{1}_{N_A}, \mathbf{1}_{N_X}, \mathbf{1}_{N_V})}{V_{J_{mnk}}} \quad (1.4.30)$$

Tal como no caso da distribuição de cadeias pendentes para ligações entre grupos terminais, é possível também obter uma equação de balanço para $\bar{V}_{J_{mnk}}(\alpha, \xi, \varphi)$ através das respectivas leis cinéticas de formação. A única diferença é que neste caso não há a criação de novas cadeias verificando-se apenas o seu crescimento ou destruição. As equações seguintes

representam genericamente em que condições se verifica o crescimento ou destruição destas cadeias pelos dois processos reactivos considerados:

$$V_{Jmnk}(\mathbf{a} - \mathbf{a}' - \omega_{ij}, \mathbf{x} - \mathbf{x}', \mathbf{v} - \mathbf{v}' - \delta_{v_q}) + P(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') \frac{(a_i - a'_i - \omega_{ij})a_j k_{ij}}{V_{Jmnk}} \rightarrow V_{Jmnk}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.4.31)$$

$$V_{Jmnk}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) + A_j \frac{a_i A_j k_{ij}}{V_{Jmnk}} \rightarrow V_{Jmnk}(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') \quad (1.4.32)$$

$$V_{Jmnk}(\mathbf{a} - \mathbf{v}_i^*, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \xrightarrow{a_i k_i^*} V_{Jmnk}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (1.4.33)$$

$$V_{Jmnk}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \xrightarrow{a_i k_i^*} V_{Jmnk}(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') \quad (1.4.34)$$

Com base nestas leis cinéticas, resulta a lei de velocidade da transformada discreta da distribuição de cadeias pendentes:

$$\bar{R}_{V_{Jmnk}}(\alpha, \xi, \varphi) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \bar{V}_{Jmnk}}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{\omega}_{ij} \varphi_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_j} - A_j \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \bar{V}_{Jmnk}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) \quad (1.4.35)$$

Mais uma vez, a introdução desta lei cinética na equação de balanço do reaktor resulta numa equação diferencial de derivadas parciais para \bar{V}_{Jmnk} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{V}_{Jmnk}}{\partial t} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \bar{V}_{Jmnk}}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{\omega}_{ij} \varphi_{ij} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_j} - A_j \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \bar{V}_{Jmnk}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) \\ & - R_{V_L} \bar{V}_{Jmnk} + \frac{\bar{V}_{Jmnk_F} - \bar{V}_{Jmnk}}{\tau} \end{aligned} \quad (1.4.36)$$

As equações diferenciais de derivadas parciais (1.4.28) e (1.4.36) são quase-lineares de primeira ordem e têm de ser resolvidas em conjunto com a equação para $\bar{P}(\alpha, \xi, \varphi)$ definida anteriormente por (1.3.22). O novo sistema de equações diferenciais de derivadas parciais pode também ser integrado pelo método das características que permanecem as mesmas dadas anteriormente pelas equações (1.3.50) e (1.3.51) (basta atender aos termos que multiplicam $\frac{\partial \bar{V}_{kl}}{\partial \log \alpha_i}$ e $\frac{\partial \bar{V}_{Jmnk}}{\partial \log \alpha_i}$ nas equações (1.4.28) e (1.4.36)). Ao longo dessas características verificam-se as igualdades:

$$\frac{d\bar{V}_{kl}}{dt} = k_{kl} A_k \bar{V}_{lk} A_l + \frac{\bar{V}_{kl_F}(t) - \bar{V}_{kl}}{\tau} - R_V \bar{V}_{kl} \quad (1.4.37)$$

$$\frac{d\bar{V}_{Jmnk}}{dt} = \frac{\bar{V}_{Jmnk_F}(t) - \bar{V}_{Jmnk}}{\tau} - R_V \bar{V}_{Jmnk} \quad (1.4.38)$$

Antes da gelificação, é válida a solução trivial para as características $\alpha = \mathbf{1}_{N_A}, \xi = \mathbf{1}_{N_X}, \varphi = \mathbf{1}_{N_V}$ e as equações (1.4.37) e (1.4.38) degeneram no balanço às ligações entre grupos terminais e ligações entre junções. Neste caso, as probabilidades de extinção dadas por (1.4.19) e (1.4.30) são unitárias.

Falta agora estabelecer a lei de velocidade para a distribuição de número de grupos terminais e de ligações de cada junção $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$, ou mais propriamente da sua transformada discreta $\bar{X}_{mn}(\alpha_J, \varphi)$. Este balanço pode mais uma vez obter-se atendendo aos processos de formação e destruição das junções. Uma junção com constituição $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$ é criada sempre que da reacção de um grupo \mathbf{A}_i de uma junção preexistente com qualquer outro grupo \mathbf{A}_j resulte exactamente $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$:

$$X_{mn}(\mathbf{a} - \mathbf{a}' - \mathbf{v}_{ij}, \mathbf{v} - \mathbf{v}' - \delta_{v_{ij}}) + \mathbf{A}_j \xrightarrow{(a_i - a'_i - v_{ij})A_j k_{ij}} X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v}) \quad (1.4.39)$$

Por outro lado, é destruída quando reage qualquer um dos seus grupos terminais:

$$X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v}) + \mathbf{A}_j \xrightarrow{a_j A_j k_{ij}} X_{mn}(\mathbf{a}', \mathbf{v}') \quad (1.4.40)$$

Analogamente, para as reacções que não formam ligações:

$$X_{mn}(\mathbf{a} - \mathbf{v}_i^*, \mathbf{v}) \xrightarrow{a_i k_i^*} X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v}) \quad (1.4.41)$$

$$X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v}) \xrightarrow{a_i k_i^*} X_{mn}(\mathbf{a}', \mathbf{v}') \quad (1.4.42)$$

A lei de velocidade da transformada discreta segue directamente das leis cinéticas apresentadas, tal como nos casos anteriores:

$$\bar{R}_{\bar{X}_{mn}}(\alpha_J, \varphi) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \frac{\partial \bar{X}_{mn}}{\partial \log \alpha_{ji}} [\varphi_{ij} \bar{v}_{ij}(\alpha_J) - 1] + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \bar{X}_{mn}}{\partial \log \alpha_{ji}} [\bar{v}_i^*(\alpha_J) - 1] \quad (1.4.43)$$

Como habitualmente, da introdução desta lei de velocidade no balanço material a um reactor perfeitamente agitado em regime transitório resultam equações diferenciais de derivadas parciais para cada tipo de junção:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{X}_{mn}}{\partial t} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \frac{\partial \bar{X}_{mn}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\varphi_{ij} \bar{v}_{ij} - 1) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \bar{X}_{mn}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\bar{v}_i^* - 1) \\ & - R_{V_L} \bar{X}_{mn} + \frac{\bar{X}_{mnF} - \bar{X}_{mn}}{\tau} \end{aligned} \quad (1.4.44)$$

Devido á sua estrutura particular, estas equações podem também ser resolvidas pelo método das características, que agora são diferentes das encontradas nos casos anteriores:

$$\frac{d\alpha_{jk}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} k_{ki} A_i (1 - \varphi_{ki} \bar{v}_{ki}) + k_k^* (1 - \bar{v}_k^*) \quad (1.4.45)$$

Ao longo destas características:

$$\frac{d\bar{X}_{mn}}{dt} = \frac{\bar{X}_{mnF} - \bar{X}_{mn}}{\tau} - R_{V_L} \bar{X}_{mn} \quad (1.4.46)$$

Mais uma vez, para se chegar a um valor pré-especificado dos vectores de parâmetros α_j e φ , (para avaliação das propriedades elásticas $\alpha_j = \mathbf{1}_{N_A}$, $\varphi = \mathbf{1}_{N_V}$ e $\alpha_j = \mathbf{1}_{N_A}$, $\varphi = \mathbf{u}$) num determinado valor de tempo t , é necessário encontrar os valores das características de que se deve partir:

$$\alpha_{jk}|_{t=0} = \alpha_{jk0} \quad (1.4.47)$$

Trata-se de um problema análogo ao definido anteriormente para as características da transformada discreta da distribuição de graus de polimerização, ou seja a resolução de um sistema de N_A equações algébricas não lineares:

$$\log \alpha_{jk} (\log \alpha_{j0}, \varphi) - \log \alpha_{jk} = 0 \quad k = 1, N_A \quad (1.4.48)$$

O método de Newton-Raphson pode ser usado na resolução numérica deste problema com o jacobiano dado internamente através da sua integração também ao longo das características. Neste caso, a estrutura particular das equações das características não obriga à introdução de sensibilidades auxiliares. O jacobiano do sistema, definido por:

$$Z_{kl} = \frac{\partial \log \alpha_{jk}}{\partial \log \alpha_{j0}} \quad (1.4.49)$$

segue directamente da derivação da equação (1.4.45):

$$\frac{dZ_{kl}}{dt} = - \sum_{i=1}^{N_A} k_{ki} A_i \varphi_{ki} \bar{v}_{ki} \sum_{j=1}^{N_A} v_{kij} Z_{jl} - k_k^* \bar{v}_k^* \sum_{j=1}^{N_A} v_{kj}^* Z_{kj} \quad (1.4.50)$$

As condições iniciais deste sistema de equações diferenciais ordinárias são:

$$Z_{kl}|_{t=0} = \begin{cases} 1 & \text{se } k = l \\ 0 & \text{se } k \neq l \end{cases} \quad (1.4.51)$$

As leis de velocidade dos momentos da distribuição de junções seguem directamente da derivação da equação (1.4.43) em ordem a $\log \alpha_{jk}$ ou $\log \varphi_{kl}$:

$$R_{\Xi_{mnA_k}} = \frac{\partial \bar{X}_{mn}}{\partial \log \alpha_{jk}} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \left[\frac{\partial \Xi_{mnA_k}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\varphi_{ij} \bar{v}_{ij} - 1) + \varphi_{ij} \bar{v}_{ij} v_{ijk} \Xi_{mnA_i} \right] \\ + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \Xi_{mnA_k}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* v_{ik}^* \Xi_{mnA_i} \right] \quad (1.4.52)$$

$$R_{\Xi_{mnV_{kl}}} = \frac{\partial \bar{X}_{mn}}{\partial \log \varphi_{kl}} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \frac{\partial \Xi_{mnV_{kl}}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\varphi_{ij} \bar{v}_{ij} - 1) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \Xi_{mnV_{kl}}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\bar{v}_i^* - 1) \\ + k_{kl} A_l \bar{v}_{kl} \Xi_{mnA_k} \quad (1.4.53)$$

$$R_{\Xi_{mnA_k A_l}} = \frac{\partial^2 \bar{X}_{mn}}{\partial \log \alpha_{jk} \partial \log \alpha_{jl}} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \left[\frac{\partial \Xi_{mnA_k A_l}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\varphi_{ij} \bar{v}_{ij} - 1) \right. \\ \left. + \varphi_{ij} \bar{v}_{ij} (v_{ijl} \Xi_{mnA_k A_i} + v_{ijk} \Xi_{mnA_l A_i} + v_{ijk} v_{ijl} \Xi_{mnA_i}) \right] \\ + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \Xi_{mnA_k A_l}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* v_{ik}^* (\Xi_{mnA_l A_i} + v_{il}^* \Xi_{mnA_i}) \right] \quad (1.4.54)$$

$$R_{\Xi_{mnV_{kl} V_{gh}}} = \frac{\partial^2 \bar{X}_{mn}}{\partial \log \alpha_{jh} \partial \log \varphi_{kl}} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \left[\frac{\partial \Xi_{mnV_{kl} V_{gh}}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\varphi_{ij} \bar{v}_{ij} - 1) + \varphi_{ij} \bar{v}_{ij} v_{ijh} \Xi_{mnV_{kl} A_i} \right] \\ + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \Xi_{mnV_{kl} V_{gh}}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* v_{ih}^* \Xi_{mnV_{kl} A_i} \right] \quad (1.4.55)$$

$$R_{\Xi_{mnV_{kl} V_{gh}}} = \frac{\partial^2 \bar{X}_{mn}}{\partial \log \varphi_{kl} \partial \log \varphi_{gh}} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \frac{\partial \Xi_{mnV_{kl} V_{gh}}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\varphi_{ij} \bar{v}_{ij} - 1) \\ + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \Xi_{mnV_{kl} V_{gh}}}{\partial \log \alpha_{ji}} (\bar{v}_i^* - 1) \\ + k_{kl} A_l \bar{v}_{kl} \Xi_{mnV_{gh} A_k} + k_{gh} A_h \bar{v}_{gh} \Xi_{mnV_{kl} A_g} \quad (1.4.56)$$

Da inserção destas leis de velocidade no balanço material de um reactor perfeitamente agitado em estado transiente resulta um sistema de equações de derivadas parciais cujas características são as mesmas da equação (1.4.44):

$$\frac{d\Xi_{mn\lambda_k}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \varphi_{ij} \bar{V}_{ij} v_{ijk} \Xi_{mn\lambda_i} + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{V}_i^* v_{ik}^* \Xi_{mn\lambda_i} + \frac{\Xi_{mn\lambda_k} F - \Xi_{mn\lambda_k}}{\tau} - R_{V_L} \Xi_{mn\lambda_k} \quad (1.4.57)$$

$$\frac{d\Xi_{mn\lambda_{kl}}}{dt} = k_{kl} A_l \bar{V}_{kl} \Xi_{mn\lambda_k} + \frac{\Xi_{mn\lambda_{kl}} F - \Xi_{mn\lambda_{kl}}}{\tau} - R_{V_L} \Xi_{mn\lambda_{kl}} \quad (1.4.58)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Xi_{mn\lambda_k\lambda_l}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \varphi_{ij} \bar{V}_{ij} \left(v_{ijl} \Xi_{mn\lambda_k\lambda_i} + v_{ijk} \Xi_{mn\lambda_l\lambda_i} + v_{ijk} v_{ijl} \Xi_{mn\lambda_i} \right) \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{V}_i^* v_{ik}^* \left(\Xi_{mn\lambda_l\lambda_i} + v_{il}^* \Xi_{mn\lambda_i} \right) + \frac{\Xi_{mn\lambda_k\lambda_l} F - \Xi_{mn\lambda_k\lambda_l}}{\tau} - R_{V_L} \Xi_{mn\lambda_k\lambda_l} \end{aligned} \quad (1.4.59)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_h}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} A_j \varphi_{ij} \bar{V}_{ij} v_{ijh} \Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_i} + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{V}_i^* v_{ih}^* \Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_i} \\ & + \frac{\Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_h} F - \Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_h}}{\tau} - R_{V_L} \Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_h} \end{aligned} \quad (1.4.60)$$

$$\frac{d\Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_{gh}}}{dt} = k_{kl} A_l \bar{V}_{kl} \Xi_{mn\lambda_{gh}\lambda_k} + k_{gh} A_h \bar{V}_{gh} \Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_g} + \frac{\Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_{gh}} F - \Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_{gh}}}{\tau} - R_{V_L} \Xi_{mn\lambda_{kl}\lambda_{gh}} \quad (1.4.61)$$

1.4.3 Propriedades elásticas na policondensação de monómeros multifuncionais com efeitos de substituição.

Foi já descrita na secção 1.3.4 a policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional em termos da distribuição de graus de polimerização, graus de polimerização médios e fracção de material solúvel. O método estequiométrico foi usado na extensão ao estado de pós-gel da modelização cinética deste sistema. Será agora feita a aplicação do método estequiométrico ao cálculo cinético das propriedades elásticas deste sistema.

No trabalho de Costa e Dias (1994) foi analisada a policondensação irreversível de dois monómeros do tipo $\mathbf{X}_1(\mathbf{A}_1)_{f_1}$ e $\mathbf{X}_2(\mathbf{A}_2)_{f_2}$. Quando se parte dos monómeros puros e em reactor fechado torna-se possível o uso do tratamento analítico deste sistema. Foi assim demonstrado que as previsões do método estequiométrico para as propriedades elásticas deste sistema são

inteiramente equivalentes às da teoria dos processos ramificados. No caso geral não é viável o uso de tratamentos analíticos e torna-se necessário recorrer ao tratamento numérico que foi implementado através do desenvolvimento de um programa de computador. É o caso do estudo da policondensação de um monómero trifuncional com efeitos de substituição nos seus grupos terminais, sistema para o qual, foi assinalado na secção 1.3.4 ser inviável o tratamento analítico.

Na secção 1.3.4 foi já apresentada a informação relevante quanto ao esquema cinético considerado e estequiometria das reacções envolvidas no processo de policondensação. Na descrição das propriedades elásticas deste sistema será considerado que o monómero é do tipo pontual, ou seja é constituído por uma junção simples à qual estão inicialmente apenas ligados os grupos terminais. O único motivo repetitivo presente no sistema, \mathbf{X} , é constituído por $N_j = 1$ diferentes junções que vamos por simplicidade designar também de \mathbf{X} . Em cada motivo existe também uma só junção deste tipo. No início, cada junção está ligada a $N_{JA_1} = 3$ grupos terminais do tipo \mathbf{A}_1 e não existem ligações internas entre junções, ou seja $N_{JJ} = 0$ (ver figura 1.4.4).

Uma vez que não existem ligações internas entre junções, as probabilidades de extinção que é necessário calcular são as referentes aos diferentes grupos de ligação que neste caso são nove porque $N_A = 3$. Para cada tempo (conversão) final escolhido este cálculo resulta da integração da equação (1.4.37) ao longo das mesmas características calculadas para a distribuição de graus de polimerização.

Os valores das probabilidades de extinção entram depois na integração da distribuição de junções e seus momentos, ou longo de novas características que é necessário calcular. As condições iniciais dos momentos desta distribuição são encontrados por derivação da equação:

$$\bar{X}(\alpha_j, \varphi)|_{t=0} = \bar{X}_0(\alpha_{j0}, \varphi_0) = \alpha_{j0}^3 X \quad (1.4.62)$$

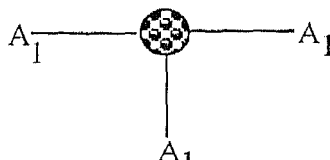


Figura 1.4.4 Descrição interna do monómero considerado no cálculo das propriedades elásticas da policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional.

O cálculo dos valores iniciais das características é um passo fundamental desta análise e é feito através da resolução do sistema de equações algébricas não lineares (1.4.48) pelo método de Newton-Raphson. O jacobiano do sistema é calculado internamente através da sua integração também ao longo das características. As considerações feitas acerca da convergência do método de Newton-Raphson no cálculo das características da distribuição de graus de polimerização são aqui igualmente aplicáveis.

O cálculo das propriedades elásticas deste sistema pode também ser feito pela teoria dos processos ramificados aproveitando relações usadas anteriormente na descrição por este método da distribuição de graus de polimerização. A relação fundamental é obtida considerando uma unidade de motivo na raiz da árvore genealógica e contando as ligações que dela partem com continuação infinita, ou seja:

$$\bar{T}(\mathbf{1}_{N_A}, \zeta) = X\bar{F}_0(u + (1-u)\zeta) \quad (1.4.63)$$

A função \bar{F}_0 é dada pela equação (1.3.150) e as probabilidades de extinção são calculadas por (1.3.157). Da aplicação das definições dadas anteriormente à relação (1.4.63) resultam as igualdades:

$$\mu_e/X = 1 - \bar{F}_0(u) - (1-u) \frac{d\bar{F}_0(u)}{du} - \frac{1}{2}(1-u)^2 \frac{d^2\bar{F}_0(u)}{du^2} \quad (1.4.64)$$

$$v_e/X = \frac{1}{2}(1-u) \left[\frac{d\bar{F}_0(1)}{du} - \frac{d\bar{F}_0(u)}{du} - (1-u) \frac{d^2\bar{F}_0(u)}{du^2} \right] \quad (1.4.65)$$

$$w_p + w_s = \bar{F}_0(u) + (1-u) \frac{d\bar{F}_0(u)}{du} + \frac{1}{2}(1-u)^2 \frac{d^2\bar{F}_0(u)}{du^2} \quad (1.4.66)$$

Na figura 1.4.5 está representada a fracção de junções elasticamente activas, μ_e/X , em função da conversão de grupos terminais na policondensação de um monómero trifuncional com diferentes graus de substituição nos grupos terminais. Estes valores foram obtidos pelo método estequiométrico de acordo com a descrição geral anteriormente feita. Na gama de efeitos de substituição mais próxima do caso de igual reactividade ($k_1 = 1, k_2 = 1, k_3 = 1$) não se verificam substanciais alterações nas propriedades elásticas do sistema. Só para casos mais extremos (mas pouco realistas) como por exemplo $k_1 = 1, k_2 = 10, k_3 = 10$ são previstas grandes diferenças. De qualquer forma, o valor limite da fracção de unidades elasticamente activas, correspondente à conversão total de grupos terminais, é invariavelmente unitário porque todas as unidades têm três ligações ao gel.

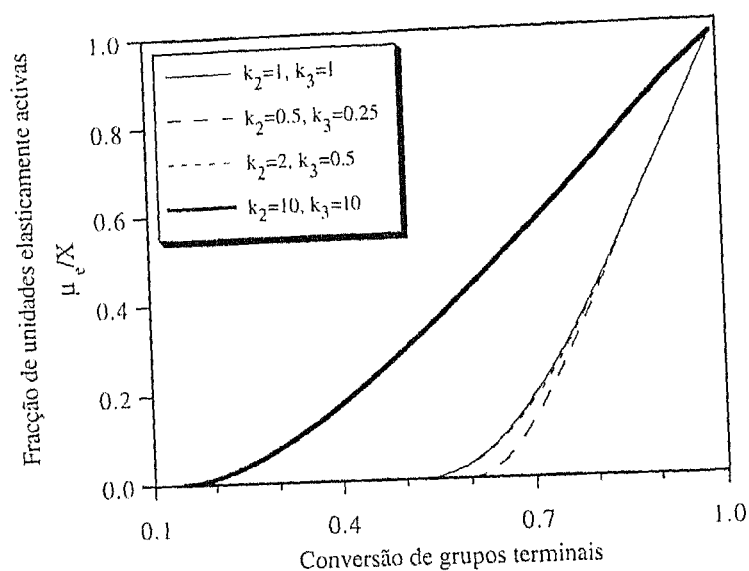


Figura 1.4.5 Fracção de junções elasticamente activas em função da conversão de grupos terminais calculada pelo método estequiométrico na policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional. Em todas as simulações $k_1 = 1$

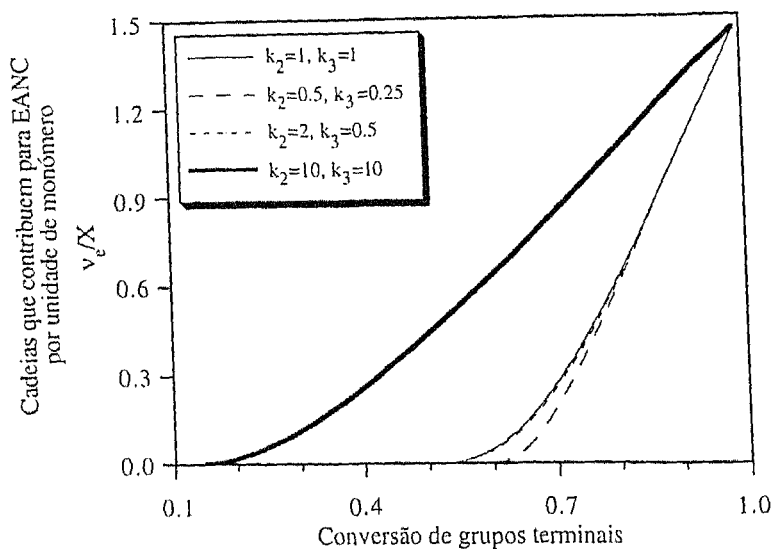


Figura 1.4.6 Fracção de cadeias elasticamente activas em função da conversão de grupos terminais calculada pelo método estequiométrico na policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional. Em todas as simulações $k_1 = 1$

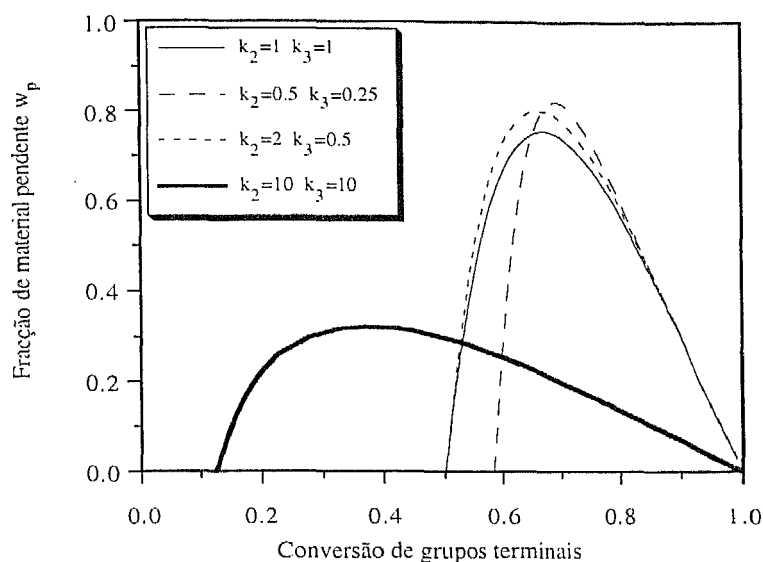


Figura 1.4.7 Fracção de material pendente em função da conversão de grupos terminais calculada pelo método estequiométrico na policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional. Em todas as simulações $k_1 = 1$

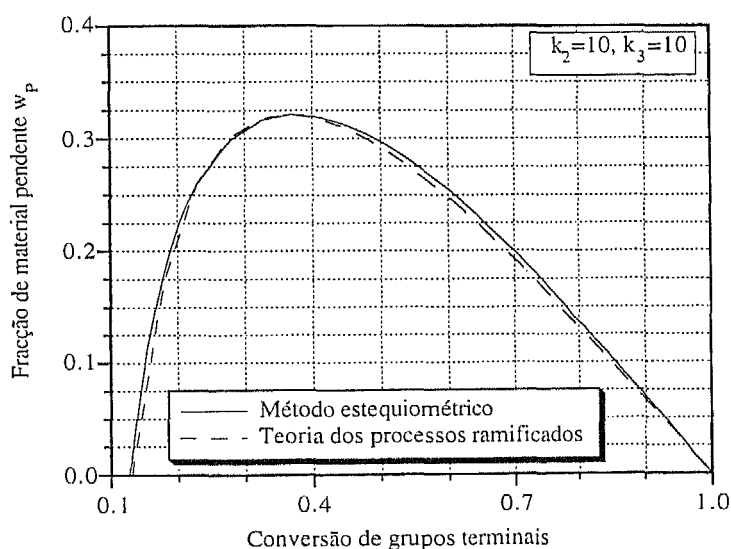


Figura 1.4.8 Comparação entre as previsões para a fracção de material pendente em função da conversão de grupos terminais calculada obtidas método estequiométrico e pela teoria dos processos ramificados. Policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional com $k_1 = 1, k_2 = 10, k_3 = 10$.

Na figura 1.4.6 representa-se o número de cadeias por unidade de motivo que contribuem para as EANC, v_e/X . Neste caso, o valor limite correspondente à conversão total de grupos terminais é de $3/2$, como era de esperar devido à definição dada anteriormente para EANC.

Na figura 1.4.7 representa-se a fracção de material pendente em função da conversão de grupos terminais e também para diferentes graus de substituição. Para conversão total de grupos terminais a fracção de material pendente é nula porque todo material pertence ao gel. Na figura 1.4.8 comparam-se as previsões do método estequiométrico e da teoria dos processos ramificados para a evolução da fracção de material pendente com a conversão de grupos terminais. Mesmo para o caso já pouco realista apresentado ($k_1 = 1$, $k_2 = 10$, $k_3 = 10$), as diferenças entre os dois métodos são pouco significativas. Maiores diferenças são observadas apenas para casos muito extremos, como analisado anteriormente na distribuição de graus de polimerização. Em sistemas reais, a diferença entre os dois métodos é significativa na análise de processos de poliadição, como será demonstrado em capítulos posteriores.

1.4.4 Propriedades elásticas na cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

Na aplicação do método estequiométrico à previsão das propriedades elásticas da resina resultante da cura de tetraepóxido com uma diamina é necessário entrar em conta com a estrutura interna dos monómeros, que não podem agora ser considerados pontuais. A diamina (monómero X_1) é constituída por duas junções internas do mesmo tipo. Desta forma, no monómero X_1 temos duas junções do tipo X_{11} , sendo portanto $N_{J_1} = 1$ e $N_{J_{11}} = 2$. Cada junção destas pode ser identificada através dos dois átomos de azoto do monómero (ver a estrutura química do monómero representado na tabela 1.3.2). Cada junção está inicialmente ligada a uma amina primária e portanto $N_{JA_1} = 1$. As duas junções estão ligadas entre si por uma cadeia suficientemente flexível para contribuir para as propriedades elásticas existindo portanto uma ligação V_{J111} , sendo $N_{VJ111} = 1$. A figura 1.4.9 é uma representação esquemática destes aspectos.

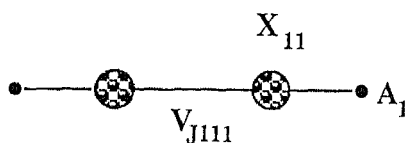


Figura 1.4.9 Representação esquemática da estrutura interna considerada para o monómero diamina.

No monómero tetraepóxido, X_2 , (ver tabela 1.3.2) podem também ser identificadas duas junções internas do mesmo tipo ($N_{J_2} = 1$ e $N_{J_{21}} = 2$) designadas por X_{21} . Cada uma delas corresponde também a um átomo de nitrogénio e está inicialmente ligada a dois grupos epóxido, $N_{JA_2} = 2$. As duas junções estão ligadas entre si por uma cadeia ($N_{V_{J_{21}}} = 1$) capaz de se tornar elasticamente activa que se designa de $V_{J_{21}}$. Na figura 1.4.10 pode encontrar-se a representação assim considerada para o monómero tetraepóxido.

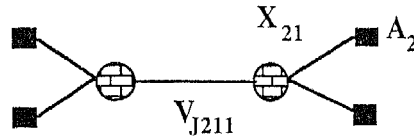


Figura 1.4.10 Representação esquemática da estrutura interna considerada para o monómero tetraepóxido.

O tratamento aqui apresentado é ligeiramente diferente do considerado por Tsou e Peppas (1988) na simulação deste sistema pela teoria dos processos ramificados. Nesse trabalho é considerada a possibilidade dos grupos $-CH-$ do monómero tetraepóxido se tornarem elasticamente activos. No entanto, e como discutido por Costa e Dias (1994), o seu tamanho é demasiado pequeno para que se verifique essa possibilidade e portanto não devem ser considerados como tal.

Das estruturas internas apresentadas anteriormente para os monómeros é claro que a massa molecular se pode considerar repartida igualmente por cada uma das junções e portanto $\bar{M}_{X_{11}} = 248/2 = 124$, $\bar{M}_{X_{21}} = 422/2 = 211$. As condições iniciais necessárias à integração da distribuição de junções e seus momentos ao longo das características são obtidas a partir das relações:

$$\bar{X}_{11}(\alpha_J, \varphi)|_{t=0} = \bar{X}_{110}(\alpha_{J0}, \varphi_0) = 2\alpha_{J10}X_1 \quad (1.4.67)$$

$$\bar{X}_{21}(\alpha_J, \varphi)|_{t=0} = \bar{X}_{210}(\alpha_{J0}, \varphi_0) = 2\alpha_{J20}^2X_2 \quad (1.4.68)$$

A previsão das propriedades elásticas deste sistema pela teoria dos processos ramificados, e com consideração de junções internas, passa primeiro pela formulação das funções geradoras dos momentos relativamente ao número de motivos directamente ligados a cada junção. Considerando uma junção da diamina na raiz da árvore genealógica resulta:

$$F_0^{11} = a_p + a_s\xi_2 + a_t\xi_2^2 \quad (1.4.69)$$

a formulação desta equação é inteiramente equivalente à equação (1.3.166) anteriormente apresentada na distribuição de graus de polimerização, com a diferença de cada junção ser analisada em separado. Analogamente para uma junção interna do tetraepóxido:

$$F_0^{21} = (e_0 + e_a \xi_1 + e_e \xi_2 + e_e \xi_1 \xi_2 + e_{ee} \xi_2^2)^2 \quad (1.4.70)$$

Por outro lado, $\bar{F}_0^{11}(\mathbf{u})$ representa também a probabilidade de uma ligação interna entre duas junções diamina apresentar continuação finita, ou seja, a sua probabilidade de extinção. Desta forma resulta a forma equivalente a (1.4.5) da teoria dos processos ramificados:

$$\bar{T}_{11}(\mathbf{1}_G, \zeta) = 2(\bar{F}_0^{11}(\mathbf{u}) + (1 - \bar{F}_0^{11}(\mathbf{u}))\zeta)^2 \bar{F}_0^{11}(\mathbf{u} + (1 - \mathbf{u})\zeta) X_1 \quad (1.4.71)$$

analogamente para as junções do tetraepóxido:

$$\bar{T}_{21}(\mathbf{1}_G, \zeta) = 2(\bar{F}_0^{21}(\mathbf{u}) + (1 - \bar{F}_0^{21}(\mathbf{u}))\zeta)^2 \bar{F}_0^{21}(\mathbf{u} + (1 - \mathbf{u})\zeta) X_2 \quad (1.4.72)$$

As equações (1.4.71) e (1.4.72) em conjunto com as definições apresentadas anteriormente através das equações (1.4.6) a (1.4.9) contêm toda a informação relevante ao cálculo das propriedades elásticas deste sistema pela teoria dos processos ramificados. As probabilidades de extinção são obtidas como anteriormente da resolução numérica do sistema de equações algébricas constituído a partir de (1.3.179) e (1.3.180).

A informação relativa ao esquema cinético (e seus parâmetros) considerado na simulação deste sistema foi já apresentado na secção 1.3.5, aquando da análise da distribuição de graus de polimerização. Os mesmos pressupostos foram considerados no cálculo das propriedades elásticas.

Na figura 1.4.11 representa-se a concentração de EANJ em função da conversão de grupos epóxido para três valores diferentes da razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido r . Estes valores foram obtidos pelo método estequiométrico através do programa de computador desenvolvido para o cálculo das propriedades elásticas de numa polimerização irreversível. Dessa figura é claro que quando se aumenta a quantidade relativa de grupos epóxido iniciais é maior a concentração de EANJ. Este facto deve-se ao crescimento do grau de ramificação da resina promovida pelas reacções de eterificação. Na figura 1.4.12 é feita uma representação análoga, agora para a concentração de EANC. Com o valor destas duas concentrações disponíveis (e se necessário com o factor de Langley fornecido em paralelo pelo método estequiométrico), torna-se possível fazer uma análise do módulo de rigidez da resina descrito pela equação (1.4.1). A figura 1.4.13 é a representação dos valores obtidos pelo método estequiométrico para a fracção de material pendente da resina.

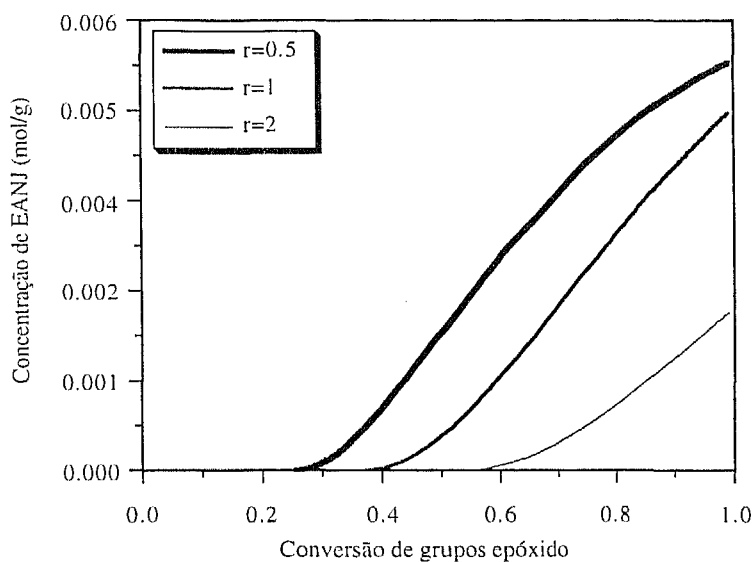


Figura 1.4.11 Concentração de EANJ em função da conversão de grupos epóxido calculada pelo método estequiométrico. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com três valores diferentes da razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido r .

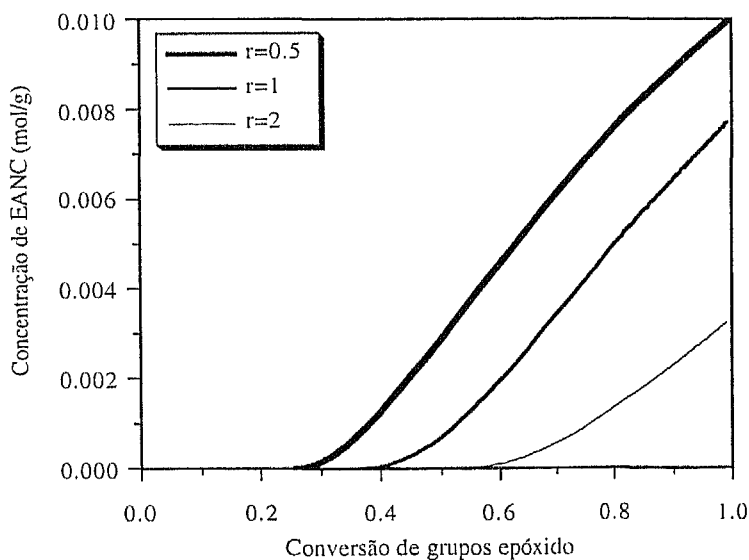


Figura 1.4.12 Concentração de EANC em função da conversão de grupos epóxido calculada pelo método estequiométrico. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com três valores diferentes da razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido r .

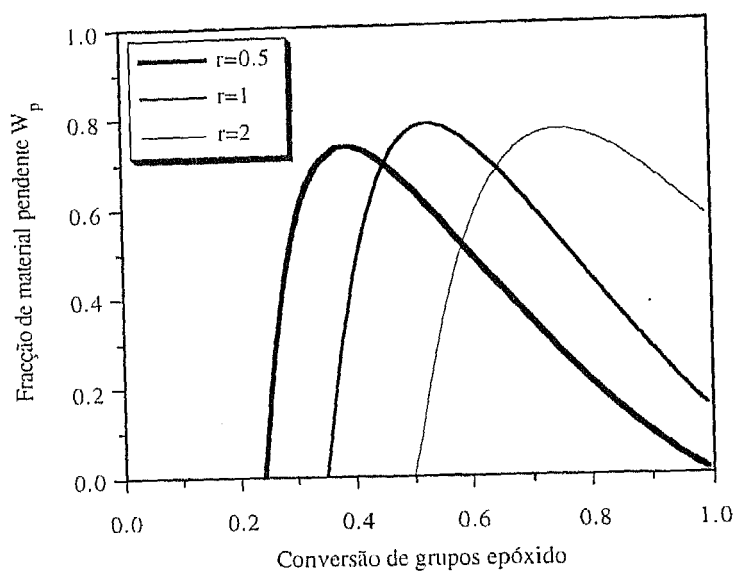


Figura 1.4.13 Fração de material pendente em função da conversão de grupos epóxido calculada pelo método estequiométrico. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com três valores diferentes da razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido r .

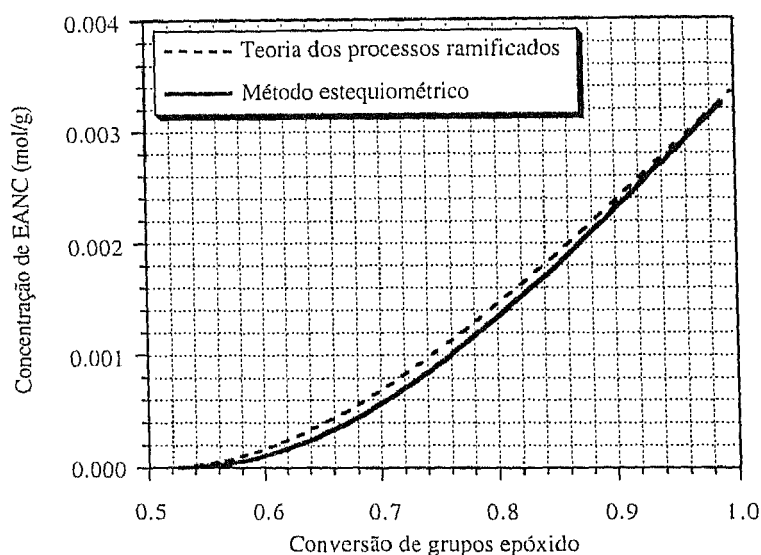


Figura 1.4.14 Comparação entre os valores da concentração de EANC obtidos pelo método estequiométrico e teoria dos processos ramificados. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido $r=2$.

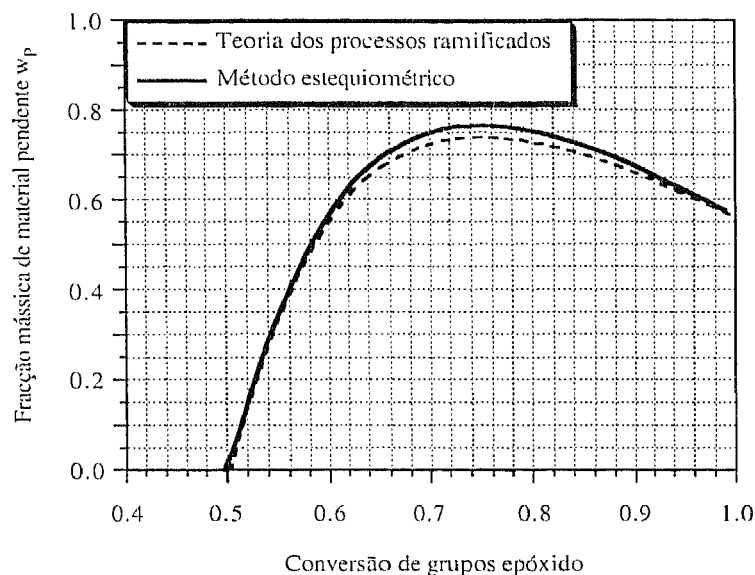


Figura 1.4.15 Comparação entre os valores da fracção mássica de material pendente obtidos pelo método estequiométrico e teoria dos processos ramificados. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) com razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido $r=2$.

Nas figuras 1.4.14 e 1.4.15 são comparadas as previsões do método estequiométrico e teoria dos processos ramificados para a concentração de EANC e fracção de material pendente num processo de cura com $r=2$. Como foi já discutido na secção referente à distribuição de graus de polimerização, as pequenas diferenças observadas seriam mais acentuadas para valores superiores (mas pouco realistas) da razão k_s/k_p e k_E/k_p . A utilidade do método estequiométrico como forma rigorosa de modelização dos processos de polimerização não lineares irreversíveis será mais acentuada nos capítulos quatro e cinco em que se analisam as poliadições. A análise feita neste capítulo serviu essencialmente para demonstrar a generalidade do método bem como a necessidade da introdução da componente numérica quando se pretendem analisar sistemas de polimerização bastante complexos.

Como já foi referido, as simulações apresentadas ao longo deste capítulo foram obtidas através da execução do programa de computador escrito para o método estequiométrico. Dada a natureza dos problemas até agora tratados, os sistemas de equações diferenciais ordinários de primeira ordem envolvidos em cada caso podem ser integrados através de subrotinas específicas para problemas não rígidos ("stiff"). Nestes casos foi sempre usado uma forma do método de Runge-Kutta devida a Prince e Dormand de (7)8ª ordem e controlo automático do passo de integração (ver Hairer *et al.*, 1987). Nos casos em que é necessário fazer a integração no plano

complexo, foi usada a adaptação desta subrotina para variáveis complexas. O mesmo tratamento foi usado nos exemplos que serão apresentados até ao quarto capítulo.

1.5 RESUMO E CONCLUSÕES GERAIS

O tratamento matemático clássico das polimerizações não lineares baseia-se em métodos estatísticos. A representação da estrutura ramificada do polímero é feita através de árvores de unidades repetitivas, ligadas entre si de acordo com as regras impostas pelo mecanismo da polimerização. Este tipo de tratamento tem origem nos trabalhos pioneiros de Flory (1941a, 1941b, 1941c) e Stockmayer (1943, 1944), mais tarde generalizados por Gordon (1962) através da introdução das funções geradoras de probabilidades. Neste tipo de métodos, para cada grau de conversão do sistema, as moléculas do polímero são geradas fazendo a combinação das unidades estruturais que o compõem, independentemente da sequência de reacção. Ou seja, entre graus sucessivos de conversão, toda a estrutura do polímero é desfeita e refeita sem preservar a ordem sequencial de combinação das unidades estruturais. Este tipo de tratamento só é rigorosamente válido para processos controlados pelo equilíbrio químico. O mesmo se passa em relação à derivação recursiva destes métodos (Macosko e Miller, 1976 e Miller e Macosko, 1976).

Os argumentos anteriormente referidos serviram de base à procura de um método matemático rigoroso de modelização das polimerizações não lineares sob controlo cinético. Este problema foi resolvido por Pis'men e Kuchanov (1971) através da descrição da formação do polímero por intermédio de equações diferenciais de derivadas parciais. Com base neste método foram obtidas soluções analíticas para processos de policondensação irreversíveis na presença de efeitos de substituição (Kuchanov e Pis'men, 1972a, 1972b e Kuchanov e Povolotskaya, 1982). Esta análise permitiu confirmar que o tratamento clássico das polimerizações não lineares não é rigorosamente válido para processos irreversíveis.

Às previsões rigorosas que é possível obter para as polimerizações não lineares irreversíveis por intermédio do método cinético anteriormente referido, é geralmente associada a complexidade matemática da resolução dos sistemas de equações diferenciais envolvidos, principalmente se tiverem de ser escritas para cada sistema particular de polimerização. Esta dificuldade pode ser ultrapassada através do tratamento proposto por Costa e Dias (1994), em que é modelizado um processo de polimerização irreversível em geral (policondensação ou poliadição), sem necessidade de escrever as equações do modelo para cada sistema particular que se pretenda estudar. Para muitos dos sistemas reais de polimerização não é possível fazer o seu tratamento analítico devido à complexidade dos esquemas cinéticos envolvidos ou porque os reactores de polimerização usados são abertos ou semi-fechados. Por esta razão, a

componente numérica introduzida no trabalho de Costa e Dias é fundamental. A informação relevante nesta formulação é o conjunto dos coeficientes estequiométricos dos diversos grupos reactivos nas reacções do esquema cinético da polimerização. Por esta razão este método será chamado de “método estequiométrico”. Em Costa e Dias (1994) é também apresentada uma formulação matemática que permite prever a estrutura do gel e as suas propriedades elásticas através de um método cinético, facto que ainda recentemente se pensava não ser possível realizar (ver por exemplo Dusek, 1991).

Neste capítulo foram descritos os princípios matemáticos associados ao método estequiométrico, nomeadamente as equações relevantes na sua programação computacional. Foram também discutidos pormenores associados com o tratamento numérico proposto, inicialmente através da análise de casos simples. O método estequiométrico foi depois aplicado ao estudo da policondensação com efeitos de substituição de um monómero trifuncional. Através deste estudo foram confirmados os resultados anteriormente obtidos (por exemplo Galina e Szustalewicz, 1989), relativamente aos desvios entre as previsões da conversão de gelificação do sistema, obtidas teoria dos processos ramificados ou por um método cinético. O método estequiométrico permitiu estender o estudo cinético deste sistema ao estado após a gelificação e fazer o cálculo das suas propriedades elásticas.

O processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária foi também analisado pelo método estequiométrico. Foram feitos cálculos relativos a distribuições de graus de polimerização, massas moleculares médias e propriedades elásticas do gel. Este sistema é controlado cineticamente e por isso a previsão rigorosa das propriedades destas resinas exige a aplicação de um método cinético. No entanto, observam-se apenas pequenas diferenças entre as previsões do método estequiométrico e a teoria dos processos ramificados que seriam acentuadas para valores superiores de efeitos de substituição. Diferenças significativas entre as previsões destes dois tratamentos verificam-se nos processos de poliadição, como será demonstrado nos capítulos posteriores deste trabalho.

1.6 LISTA DE SÍMBOLOS

\mathbf{a}	Vector do número de grupos terminais.
\mathbf{a}' e \mathbf{a}''	Vectores auxiliares do número de grupos terminais definidos nas equações (1.3.4) e (1.3.9).
A_i	Concentração molar de grupos reactivos A_i .
a_i	Número de grupos reactivos do tipo A_i .
a_p	Concentração molar de amina primária, normalizada pela concentração inicial de amina primária.
a_s	Concentração molar de amina secundária, normalizada pela concentração inicial de amina primária.

a_i	Concentração molar de amina terciária, normalizada pela concentração inicial de amina primária.
c_i	Fracção de motivos com grau de substituição i ($i=0,3$), na policondensação de um monómero trifuncional.
e_0	Concentração molar de grupos epóxido por converter, normalizada pela concentração inicial de grupos epóxido.
e_a	Concentração molar de grupos epóxido que reagiram com um grupo amina, normalizada pela concentração inicial de grupos epóxido.
e_e	Concentração molar de grupos epóxido que reagiram com um grupo epóxido, normalizada pela concentração inicial de grupos epóxido.
e_{ee}	Concentração molar de grupos epóxido que reagiram com dois grupos epóxido, normalizada pela concentração inicial de grupos epóxido.
E_{MAX}	Erro absoluto máximo .
f_i	Funcionalidade da unidade X_i .
$F(\alpha, \xi, \varphi, t, \bar{P}, \Lambda, \Lambda_i)$	Função auxiliar definida pela equação (1.3.28).
\bar{F}_0^m	Função geradora de probabilidades de ligação de uma unidade X_m na raiz de uma árvore genealógica.
\bar{F}_1^m	Função geradora de probabilidades de ligação de uma unidade X_m que não está na raiz de uma árvore genealógica.
g	Número da geração numa árvore genealógica.
H'''_{mn}	Variável auxiliar definida pela equação (1.4.18).
H''_{mn}	Variável auxiliar definida pela equação (1.4.17).
H'_{mn}	Variável auxiliar definida pela equação (1.4.16).
$H_i(\alpha, t, \Lambda)$	Funções auxiliares definidas na equação (1.3.132).
H_{mn}	Variável auxiliar definida pela equação (1.4.15).
i	Unidade imaginária.
k_i^*	Constante cinética aparente da reacção unimolecular do grupo A_i sem formação de ligação intermolecular.
k_{ij}^0 e k'_{ij}	Constantes cinéticas definidas no esquema cinético do processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária devido ao efeito de catálise dos grupos hidroxilo (ver equações (1.3.164)-(1.3.167)).
k_E	Constante cinética aparente da reacção de eterificação dos grupos epóxido.
k_i	Constante cinética individual para diferentes graus de substituição i ($i=0,3$), na policondensação de um monómero trifuncional.
k_{ij}	Constante cinética aparente da reacção bimolecular entre A_i e A_j com formação de ligação intermolecular.
k_p	Constante cinética aparente da reacção entre um grupo epóxido e uma amina primária.
k_s	Constante cinética aparente da reacção entre um grupo epóxido e uma amina secundária.
$\bar{M}_{X_{mn}}$	Massa molecular média em número atribuída à junção interna $M_{X_{mn}}$.
M_{A_i}	Massa molecular do grupo reactivo A_i .

$M_p(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$	Massa molecular das moléculas de polímero com \mathbf{a} grupos reactivos, \mathbf{x} motivos repetitivos e \mathbf{v} grupos de ligação.
M_{V_j}	Massa molecular do grupo de ligação V_j .
M_{X_m}	Massa molecular da unidade repetitiva X_m .
\overline{M}_n	Massa molecular média em número.
\overline{M}_w	Massa molecular média em peso.
\overline{M}_z	Massa molecular média “z”.
N	Número total de pontos em que é discretizada a circunferência de integração na inversão numérica da transformada discreta de graus de polimerização.
N_A	Número total de tipos diferentes de grupos reactivos que é possível distinguir.
\mathbf{n}_A	Vector de ordens de um momento relativamente a cada tipo grupos reactivos.
$N_{A_i J_{mn}}$	Número de grupos terminais A_i a que está inicialmente ligada cada junção do tipo X_{mn} .
N_{eq}	Número de equações.
N_{J_m}	Número de diferentes junções presentes no motivo X_m .
$N_{J_{mn}}$	Número de junções do tipo X_{mn} presentes no motivo X_m .
N_V	Número total de tipos diferentes de grupos de ligação que é possível distinguir.
\mathbf{n}_V	Vector de ordens de um momento relativamente a cada tipo grupos de ligação.
$N_{VJ_{mnk}}$	Número de junções X_{mnk} a que está ligada cada junção do tipo X_{mn} .
N_X	Número total de tipos diferentes de unidades repetitivas que é possível distinguir.
\mathbf{n}_X	Vector de ordens de um momento relativamente a cada tipo grupos repetitivos.
$P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$	Concentração molar do conjunto de moléculas $P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$.
$\overline{P}(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas.
$\overline{P}_M(\mu)$	Transformada discreta da distribuição de massas moleculares.
$\overline{P}_w(\xi)$	Transformada discreta da distribuição de graus de polimerização em número de motivos.
$\overline{P}_X(\xi)$	Transformada discreta da distribuição global de graus de polimerização.
$\overline{P}_{X_k}(\xi_k)$	Transformada discreta da distribuição marginal de graus de polimerização relativamente ao número de unidades X_k .
p_i	Conversão de grupos reactivos A_i .
p_{ic}	Conversão de gelificação de grupos reactivos A_i .
$P_n(x_k)$	Distribuição de graus de polimerização marginal em número relativamente ao número de unidades X_k .
$P_w(x)$	Distribuição de graus de polimerização em número de motivos.
$P_w(x_k)$	Distribuição de graus de polimerização marginal em peso relativamente ao número de unidades X_k .
$P_X(x)$	Distribuição global de graus de polimerização.

$P_{X_k}(x_k)$	Distribuição marginal de graus de polimerização relativamente ao número de unidades X_k .
Q	Caudal.
$Q_i(\alpha, t, \Lambda)$	Funções auxiliares definidas na equação (1.3.131).
R	Constante dos gases ideais.
r	Razão molar inicial entre grupos reactivos (hidrogénios activos e grupos epóxido, no caso do processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária, como definido na equação (1.3.163)).
$\bar{R}_p(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da velocidade de variação da concentração de moléculas $P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$.
$\bar{R}_p^{A_i}(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da velocidade de variação da concentração de moléculas $P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ devido à reacção de A_i sem formação de ligação intermolecular.
$\bar{R}_p^{AA_{ij}}(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da velocidade de variação da concentração de moléculas $P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ devido à reacção entre A_i e A_j com formação de ligação intermolecular.
R_j	Velocidade de formação por reacção química das espécies j .
$R_{P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})}^{A_i}$	Velocidade de formação de moléculas $P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ devido à reacção de A_i sem formação de ligação intermolecular.
$R_{P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})}^{AA_{ij}}$	Velocidade de formação de moléculas $P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ devido à reacção entre A_i e A_j com formação de ligação intermolecular.
R_{V_L}	Variação do volume de reacção devido a reacção química.
s	Parâmetro relativo ao método das características.
S_l^k	Sensibilidades auxiliares definidas pela equação (1.3.58).
S_{kl}	Jacobiano definido pela equação (1.3.57).
T	Temperatura absoluta.
t	Tempo de reacção.
$\bar{T}_{mn}(\alpha, \zeta)$	Transformada discreta da distribuição do número de cadeias infinitas.
T_e	Factor de ensarilhamento de Langley.
T_e^*	Factor de ensarilhamento de Langley não normalizado.
T_{eMAX}^*	Valor máximo possível para T_e^* .
$T_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{z})$	Concentração molar de junções $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$ (distribuição do número de cadeias infinitas) ligadas a \mathbf{a} grupos terminais da qual partem \mathbf{z} ligações com continuação infinita.
\mathbf{u}	Vector de probabilidades de extinção.
u_{ij}	Fracção de grupos de ligação V_{ij} com continuação finita no sentido de \mathbf{i} para \mathbf{j} (probabilidade de extinção).
u_{Jmnk}	Probabilidade da ligação entre junções internas V_{jmnk} ter continuação finita (probabilidade de extinção de V_{jmnk}).
\mathbf{v}	Vector do número de grupos de ligação.
\mathbf{v}' e \mathbf{v}''	Vectores auxiliares do número de grupos de ligação definidos nas equações (1.3.4) e (1.3.11).
$\bar{V}_{ij}(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de cadeias pendentes.

$V_{ij}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$	Concentração molar (distribuição de cadeias pendentes) de grupos de ligação V_{ij} no seguimento dos quais, e no sentido de i para j , estão \mathbf{a} grupos terminais, \mathbf{x} motivos repetitivos e \mathbf{v} grupos de ligação.
V_j	Concentração molar de grupos de ligação V_j .
v_j	Número de grupos de ligação do tipo V_j .
V_L	Volume de reacção.
w_P	Fracção mássica de material pendente.
$w_{P_{x_k}}$	Fracção mássica de moléculas com grau de polimerização x_k relativamente às unidades \mathbf{X}_k .
w_S	Fracção mássica de material solúvel.
\mathbf{x}	Vector do número de unidades repetitivas.
\mathbf{x}' e \mathbf{x}''	Vector auxiliares do número de unidades repetitivas definidos pelas equações (1.3.4) e (1.3.10).
$\bar{X}_{mn}(\alpha_j, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de junções.
\bar{x}_{w_m}	Grau de polimerização médio em peso relativamente às unidades \mathbf{X}_m .
\hat{X}_i	Conversão do monómero i .
X_m	Concentração molar de unidades repetitivas \mathbf{X}_m .
x_m	Número de unidades repetitivas do tipo \mathbf{X}_m .
$X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$	Concentração molar de junções $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$ (distribuição de junções) ligadas a \mathbf{a} grupos terminais e \mathbf{v} grupos de ligação.
Z_{kl}	Jacobiano definido pela equação (1.4.49).
Símbolos Gregos	
α	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector \mathbf{a} do número de grupos reactivos pertencentes às espécies de polímero.
α_i	Componente de ordem i do vector α .
α_j	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta das distribuições de junções, associado com o vector \mathbf{a} do número de grupos reactivos.
α_{ji}	Componente de ordem i do vector α_j .
δ_{v_u}	Vector auxiliar definido pela equação (1.3.7).
γ_E	Razão entre as constantes cinéticas de eterificação e reacção com amina primária, no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária (equação (1.3.174)).
γ_S	Razão entre as constantes cinéticas de reacção com aminas secundária e primária, no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária (equação (1.3.173)).
η_i^*	Variação do volume de reacção por mole de grupo de referência numa reacção de \mathbf{A}_i sem formação de ligação intermolecular.
η_{ij}	Variação do volume de reacção por mole de grupo de referência numa reacção entre \mathbf{A}_i e \mathbf{A}_j com formação de ligação intermolecular..
φ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector \mathbf{v} do número de grupos de ligação pertencentes às espécies de polímero.
φ_j	Componente de ordem j do vector φ .

$\lambda(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_X, \mathbf{n}_V)$	Momento genérico da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas com a ordem relativa ao número de grupos reactivos, motivos repetitivos e grupos de ligação dada pelos vectores \mathbf{n}_A , \mathbf{n}_X e \mathbf{n}_V , respectivamente.
$\lambda_{A_i \dots X_j \dots V_k}$	Momento genérico da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas relativamente ao número grupos reactivos $A_i \dots$, motivos repetitivos $X_j \dots$ e grupos de ligação $V_k \dots$.
Λ_i	Derivada parcial de \bar{P} em relação a $\log \alpha_i$.
λ_{M_k}	Momento de ordem k da distribuição de massas moleculares.
Λ_i	Derivada parcial de \bar{P} em relação a t (equação 1.3.29).
μ	Parâmetro de Laplace da transformada discreta da distribuição de massas moleculares.
μ_e	Concentração de junções elasticamente activas.
v_i^*	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ik}^* .
v_{ik}^*	Variação do número de grupos reactivos A_k na unidade a que pertence A_i quando este reage sem formação de ligação intermolecular.
\bar{v}_i^*	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos v_{ik}^* : $\bar{v}_i^* = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ik}^*}$
\bar{v}_{ij}	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos v_{ijk} : $\bar{v}_{ij} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ijk}}$
v_e	Concentração de cadeias elasticamente activas.
v_{ij}	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ijk} .
v_{ijk}	Variação do número de grupos reactivos A_k na unidade a que pertence A_i quando este reage com A_j através de uma ligação com formação de ligação intermolecular.
τ	Tempo de passagem.
$\bar{\omega}_{ij}$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos ω_{ijk} : $\bar{\omega}_{ij} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{ijk}}$
ω_{ij}	Vector de coeficientes estequiométricos ω_{ijk} .
ω_{ijk}	Variação global do número de grupos reactivos A_k aquando da reacção de A_i com A_j para formação de ligação intermolecular.
$\Omega_{X_{mj}}$	Fracção molar da subespécie X_{mj} no monómero X_m .
$\Xi_{mn A_i \dots V_{kl}}$	Momentos da distribuição de junções X_{mn} , relativamente ao número de grupos reactivos e de ligação.
ξ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector \mathbf{x} do número de unidades repetitivas pertencentes às espécies de polímero.
ξ_m	Componente de ordem m do vector ξ .
ψ_c	Probabilidade crítica de gelificação (equação (1.1.1)).

ζ	Parâmetro de Laplace associado ao número de ligações com continuação infinita que partem de cada junção.
Índices inferiores	
0	Inicial.
F	Entrada.
Índices superiores	
$\bar{}$	Transformada discreta.
Abreviaturas	
$T_{mn}(a, z)$	Designação das junções $X_{mn}(a, v)$ ligadas a a grupos terminais das quais partem z ligações com continuação infinita.
$V_{ij}(a, x, v)$	Designação dos grupos de ligação V_{ij} no seguimento dos quais, e no sentido de i para j , estão a grupos terminais, x motivos repetitivos e v grupos de ligação.
$P(a, x, v)$	Designação genérica de todas as moléculas que contêm a grupos reactivos, x motivos repetitivos e v grupos de ligação.
X_{mn}	Designação genérica para a junção interna n do motivo m ($n = 1, N_{J_m}$ $m = 1, N_X$)
$X_{mn}(a, v)$	Designação genérica para as junções internas ligadas a a grupos terminais e v grupos de ligação.
A_i	Designação genérica para grupo reactivo do tipo i ($i = 1, N_A$)
V_j	Designação genérica para o grupo de ligação j ($j = 1, N_V$).
V_{jmnk}	Designação genérica para uma ligação entre as junções X_{mn} e X_{mk} no monómero X_m .
X_m	Designação genérica para unidade repetitiva do tipo m ($m = 1, N_X$)
1	Designação genérica para vector com todas componentes iguais a um.
1_{N_A}	Vector de N_A componentes iguais a um.
1_{N_V}	Vector de N_V componentes iguais a um.
1_{N_X}	Vector de N_X componentes iguais a um.
0_{N_A}	Vector de N_A componentes iguais a zero.
DADPS	4,4'-diaminodifenilsulfona.
DCP	Distribuição de cadeias pendentes.
EANC	Cadeia elasticamente activa.
EANJ	Junção elasticamente activa.
Im(z)	Parte imaginária de um número complexo z .
LSRE	Laboratório de Processos de Separação e Reacção em Meios Porosos e Multifásicos.
ME	Método estequiométrico.
PGF	Função geradora de probabilidades.
Re(z)	Parte real de um número complexo z .
TBP	Teoria dos processos ramificados.
TGDDM	N,N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano.

1.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abramowitz, M. and Stegun, I. A., 1972, *Handbook of mathematical functions*, Dover Publications, New York.

Aris, R. and Amundson, N. R., 1973, *Mathematical Methods in Chemical Engineering, Vol II- First Order Partial Differential Equations with Applications*, Prentice-Hall, New Jersey.

Candau, S., Bastide, J. and Delsanti, M., 1982, Structural, elastic, and dynamic properties of swollen polymer networks, *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 27-71.

Cooley, J. W., Tukey, J. W., 1965, An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series, *Math. Comp.*, **19**, 297-301.

Costa, M. R. N. and Villermaux, J., 1988, Mathematical and experimental foundations of linear polycondensation modeling. 1. Modeling and simulation of linear, irreversible polycondensation, *Ind. Engng. Chem. Res.*, **27**, 421-429.

Costa, M. R. N. and Villermaux, J., 1989, Mathematical and experimental foundations of linear polycondensation modeling. 2. Computational aspects of the evaluation of chain length distributions and average degrees of polymerisation for linear reversible polycondensation, *Ind. Engng. Chem. Res.*, **28**, 702-710.

Costa, M.R.P.F.N. and Dias, R.C.S., 1994, A general kinetic analysis of non-linear irreversible copolymerizations, *Chem. Engng. Sci.*, **49**, 491-516.

Courant, R. and Hilbert, D., 1962, *Methods of Mathematical Physics, Vol II- Partial Differential Equations*, Interscience, New York.

Dobson, G. R. and Gordon, M., 1964, Configurational statistics of highly branched polymer systems, *J. chem. Phys.*, **41**, 2389-2398.

Dobson, G. R. and Gordon, M., 1965, Theory of branching processes and statistics of rubber elasticity, *J. chem. Phys.*, **43**, 705-713.

Dossin, L. M. and Graessley, W. W., 1979, Rubber elasticity of well-characterised polybutadiene networks, *Macromolecules*, **12**, 123.

Dusek, K. and Bleha, M., 1977, Curing of epoxides resins: Model reactions of curing with amines, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **15**, 2393-2400.

Dusek, K. and Ilavsky, M., 1983, Formation, structure, and elasticity of loosely crosslinked epoxy-amine networks. I. Statistics of formation, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 1323-1339.

- Dusek, K., 1979, Correspondence between the theory of branching processes and the kinetic theory for random crosslinking in the post-gel stage, *Polym. Bull.*, **1**, 523-528
- Dusek, K., 1985, Formation-structure relationships in polymer networks, *Brit. Polym. J.*, **17**, 185-189.
- Dusek, K., 1986, Network formation and curing of epoxy resins, *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 1-59.
- Dusek, K., 1991, Polymer networks: a challenge to theorist and technologist, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A28(9)**, 843-863.
- Dusek, K., 1992, Formation processes, structure and properties of polymer networks, *Polymer Networks'91*, Dusek and Kuchanov (Eds), 1-6.
- Dusek, K., Ilavsky, M. and Lunak, S., 1975, Curing of epoxy resins. I. Statistics of curing of diepoxides with diamines, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **53**, 29-44.
- Feller, W., 1968, "An introduction to probability theory and its applications", Third edition, Vol. I, Wiley.
- Fernandes, J. C., Ramos, A. M., 1988, Previsão dos graus de polimerização médios e do ponto de gelificação nas policondensações não lineares irreversíveis, Trabalho de seminário, Departamento de Engenharia Química U. P., Porto.
- Flory, P. J., 1941a, Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083-3090.
- Flory, P. J., 1941b, Molecular size distribution in three dimensional polymers. II. Trifunctional branching units, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3091-3096.
- Flory, P. J., 1941c, Molecular size distribution in three dimensional polymers. III. Tetrafunctional branching units, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3096-3100.
- Flory, P. J., 1947, Molecular size distribution in three dimensional polymers. V. Post -gelation relationships, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 30-35.
- Flory, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY.
- Flory, P. J., and Erman, B., 1984, Silicone networks with junctions of high functionality and theory of rubber elasticity, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn*, **22**, 49-55.

- Galina, H. and Szustalewicz, A., 1989, A kinetic theory of stepwise cross-linking polymerization with substitution effect, *Macromolecules*, **22**, 3124-3129.
- Galton, F., 1873, Educational Times, **19**, 17
- Good, I. J., 1948, The number of individuals in a cascade process, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **45**, 360-363.
- Good, I. J., 1960, Generalizations to several variables of Lagrange's expansion, with applications to stochastic processes, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **56**, 367-380.
- Good, I. J., 1962, Cascade theory and the molecular weight averages of the sol fraction, *Proc. R. Soc.*, **A272**, 54-59.
- Gordon, M. and Malcolm, G. N., 1966, Configurational statistics of copolymer systems, *Proc. R. Soc.*, **A295**, 29-54.
- Gordon, M. and Scantlebury, G. R., 1964, Non-random polycondensation : statistical theory of the substitution effect, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 604-621.
- Gordon, M. and Scantlebury, G. R., 1966, Theory of ring-chain equilibria in branched non-random polycondensation systems, with applications to $\text{POCl}_3/\text{P}_2\text{O}_5$, *Proc. R. Soc.*, **A292**, 380-402.
- Gordon, M., 1962, Good's theory of cascade processes applied to the statistics of polymer distributions, *Proc. R. Soc.*, **A268**, 240-259.
- Gordon, M., 1984, Universality of the Stockmayer distribution, *Macromolecules*, **17**, 514-521.
- Gottlieb, M., Macosko, C. W., Benjamin, G. S., Meyers, K. O. and Merrill, E. W., 1981, Equilibrium modulus of model poly(dimethylsiloxane) networks, *Macromolecules*, **14**, 1039-1046.
- Hairer, E., Norsett, S. P., and Wanner, G., 1987, "Solving ordinary differential equations - Nonstiff Problems", Springer-Verlag, Berlin
- Kuchanov, S. I. and Povolotskaya, Ye. S., 1982, Calculation of the gel-point for non-equilibrium polycondensation taking into account the "substitution effect", *Polym. Sci. USSR*, **24**, 2512-2519.

- Kuchanov, S. I. and Pis'men, L. M., 1972a, Calculation of the polycondensation kinetics for monomers having reactive centres with different reactivities, *Polym. Sci. USSR*, **14**, 147-160.
- Kuchanov, S. I. and Pis'men, L. M., 1972b, Calculation of the polycondensation kinetics of monomers containing reaction centres of variable activity, *Polym. Sci. USSR*, **14**, 985-993.
- Langley, N. R., 1968, Elastically effective strand density in polymer networks, *Macromolecules*, **1**, 348-352.
- Lee, K.-J. and Eichinger, B. E., 1990, Computer simulation of the structure and elasticity of polyurethane networks: 1. Polyoxypopylene tetrols and hexamethylene diisocyanate, *Polymer*, **31**, 406-413.
- Lunak, S. and Dusek, K., 1975, Curing of epoxy resins. II. Curing of bisphenol A diglycidil ether with diamines, *J. Polym. Sci., Polym. Symp*, **53**, 45-55.
- Macosko, C. W. and Miller, D. R., 1976, A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers, *Macromolecules*, **9**, 199-206.
- Mark, J. E., 1982, The use of model polymer networks to elucidate molecular aspects of rubberlike elasticity, *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 1-26.
- Mendes, A. M. M., Ferreira, J. P. M. e Maia, R. M. M. A., 1987, Simulação de policondensações não lineares em RPA isotérmico, Trabalho de seminário, Departamento de Engenharia Química U. P., Porto.
- Mikes, J., and Dusek, K., 1982, Simulation of polymer network formation by the Monte Carlo method, *Macromolecules*, **15**, 93-99.
- Miller, D. R. and Macosko, C. W., 1976, A new derivation of post gel properties of network polymers, *Macromolecules*, **9**, 206-211.
- Miller, D. R. and Macosko, C. W., 1980, Substitution effects in property relations for stepwise polyfunctional polymerization, *Macromolecules*, **9**, 206-211.
- Mills, P. L., 1986, Determination of polymer chain length distributions by numerical inversion of z-transforms, *Comput. Chem. Engng*, **10**, 399-420.
- Morgan, R. J., 1985, Structure-property relations of epoxies used as composite matrices, *Adv. Polym. Sci.*, **72**, 1-43.

Pearson, D. S. and Graessley, W. W., 1980, Elastic properties of well-characterized ethylene-propylene copolymer networks, *Macromolecules*, **13**, 1001-1009.

Pis'men, L. M., and Kuchanov, S. I., 1971, Multifunctional polycondensation and gelation, *Polym. Sci. USSR*, **13**, 890-902.

Sarmoria, C. and Miller, D. R., 1991, Models for the first shell substitution effect in stepwise polymerization, *Macromolecules*, **24**, 1833-1845.

Staverman, A. J., 1982, Properties of phantom networks and real networks, *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 73-101.

Stockmayer, W. H., 1943, Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers, *J. chem. Phys.*, **11**, 45-55.

Stockmayer, W. H., 1944, Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers. II General cross-linking, *J. chem. Phys.*, **12**, 125-131.

Treloar, L. R. G., 1975, *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd Edition. Clarendon Press, Oxford

Tsou, A. H. and Peppas, N. A., 1988, Kinetic analysis of curing of tetraepoxides and diamines in the presence of etherification side reactions, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn*, **26**, 2043-2060.

Valles, E. M. and Macosko, C. W., 1979, Properties of networks formed by end linking of poly(dimethylsiloxane), *Macromolecules*, **12**, 673-679.

Watson, H. W., 1873, *Educational Times*, **19**, 115.

CAPÍTULO 2

Distribuições de Tamanhos de Sequências

2.1 INTRODUÇÃO

A distribuição dos tamanhos de sequências de um copolímero pode ter um papel fundamental nas suas propriedades térmicas e mecânicas. Por exemplo, num poliuretano segmentado existe uma distribuição de tamanhos de segmentos "duros" e "moles" que condiciona fortemente as propriedades do polímero formado (Cooper *et al.*, 1966). A distribuição de sequências tem também importância na eventual ocorrência de segregação de fases no polímero. A própria temperatura de transição vítrea dos copolímeros tem sido correlacionada com as díadas de monómeros formadas.

Para as policondensações lineares, as distribuições de tamanhos de sequências de copolímeros produzidos em reactor fechado têm sido obtidas com base em modelos probabilísticos ou simulações pelo método de Monte Carlo. Nos trabalhos de Peebles (1974), Peebles (1976) e Lopez-Serrano *et al.* (1980) o problema da previsão de distribuições de sequências nas policondensações lineares foi tratado com base em raciocínios probabilísticos. Problemas do mesmo tipo foram tratados por Johnson *et al.* (1984), Miller *et al.* (1986), Miller *et al.* (1987) e Speckhard *et al.* (1987) através de simulações pelo método de Monte Carlo.

Um método cinético análogo ao descrito no primeiro capítulo para a previsão da distribuição de massas moleculares e propriedades elásticas do gel pode ser usado na previsão das distribuições de sequências de uma copolimerização em geral. O caso particular da policondensação de três monómeros com aplicação particular aos poliuretanos segmentados foi descrita por Dias *et al.* (1992). No caso linear, e em condições homogêneas, a distribuição de tamanhos de sequências obtidas por este método segue a distribuição mais provável tal como descrito anteriormente por Peebles (1974) e Peebles (1976). O método cinético proposto em Dias *et al.* (1992) permite no entanto fazer a extensão à obtenção de distribuições de tamanhos de sequências em policondensações não lineares, como no caso da preparação de um poliuretano a partir de um triisocianato.

No trabalho de Costa e Dias (1993) é apresentada a forma como a distribuição de sequências de uma copolimerização irreversível em geral (poliadição ou policondensação, linear ou não linear) pode ser prevista de uma forma análoga à distribuição de massas moleculares. O método baseia-se também na descrição cinética dos processos envolvidos na polimerização e novamente os coeficientes estequiométricos dos vários grupos reactivos nas reacções químicas da polimerização têm um papel fundamental no modelo proposto. A designação de "método estequiométrico" continua portanto a ser apropriada no contexto da previsão das distribuições de tamanhos de sequências.

2.2 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO MÉTODO ESTEQUIOMÉTRICO PARA A PREVISÃO DE DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHOS DE SEQUÊNCIAS

A descrição cinética geral dos processos de polimerização irreversíveis usada no capítulo anterior na previsão de distribuições de graus de polimerização pode ser estendida à previsão da distribuição de tamanhos de sequências sem dificuldades de maior. Consideremos mais uma vez a existência de N_X diferentes tipos de unidades repetitivas designadas genericamente por X_n ($n = 1, \dots, N_X$) e N_A grupos terminais A_i ($i = 1, \dots, N_A$). Os N_V grupos de ligação que é possível formar designam-se por V_j ($j = 1, \dots, N_V$).

Seja $X_{q_1}, X_{q_2}, \dots, X_{q_{N_s}}$ um subconjunto de N_s unidades repetitivas que é escolhido da totalidade N_X . Seja \mathbf{q} um vector formado pelas N_s ordens dos motivos repetitivos escolhidos $\mathbf{q} = [q_1, q_2, \dots, q_{N_s}]$. Uma molécula de polímero contendo os motivos repetitivos $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_{N_x}]$, ligados aos grupos terminais $\mathbf{a} = [a_1, a_2, \dots, a_{N_A}]$ e ligados entre si pelos grupos de ligação $\mathbf{v} = [v_1, v_2, \dots, v_{N_V}]$ será designada por $\mathbf{S}(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$. As moléculas $\mathbf{S}(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ têm a particularidade de conter apenas motivos pertencentes ao subconjunto $X_{q_1}, X_{q_2}, \dots, X_{q_{N_s}}$. Quer isto dizer que no vector $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_{N_x}]$ o número de motivos repetitivos dos tipos não pertencentes ao subconjunto escolhido é nulo. Desta forma, $\mathbf{S}(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ representa precisamente uma sequência do grupo de motivos identificado através do vector \mathbf{q} e cujo tamanho é dado pelo vector \mathbf{x} . Consideremos por exemplo que no sistema existem três diferentes tipos de motivos X_1, X_2 e X_3 . Se estivermos interessados em conhecer o tamanho das sequências de motivos X_1 formadas ($N_s = 1$), devemos excluir X_2 e X_3 (figura 2.2.1). Devemos portanto seguir as sequências $\mathbf{S}(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ com $\mathbf{q} = [1]$.

$-X_2X_1X_1X_1X_1X_3-$ sequência de quatro motivos X_1

$-X_2X_1X_1X_3X_1X_1X_3-$ duas sequências de dois motivos X_1

Figura 2.2.1 Exemplos de sequências de motivos X_1 ($\mathbf{S}(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ com $\mathbf{q} = [1]$) numa polimerização com três diferentes tipos de motivos.

As sequências formadas por um determinado grupo de motivos podem não ser lineares e, em função dos mecanismos cinéticos envolvidos na polimerização, é possível a formação de sequências ramificadas. É o caso da sequências de onze motivos X_1 representada na figura 2.2.2.

No trabalho aqui apresentado será primeiro feita a descrição dos princípios matemáticos associados à obtenção da distribuição de sequências de uma dada copolimerização. A resolução da equação de derivadas parciais, associada a um problema em geral, pelo método das características permite gerar um sistema de equações diferenciais ordinárias de cuja resolução resulta a distribuição de tamanhos de sequências e/ou os seus momentos, antes e depois da gelificação de sequências (caso exista). Em geral, e mesmo em reactor fechado, não é viável o uso de tratamentos analíticos na resolução de problemas deste tipo. Por isso foi desenvolvido um programa de computador que permite tratar uma dada copolimerização de uma forma numérica. A estratégia numérica a adoptar na obtenção de uma distribuição de tamanhos de sequências é análoga à que se apresentou anteriormente para a distribuição de massas moleculares.

O método estequiométrico será depois aplicado ao estudo de três casos particulares. Em primeiro lugar é feita a análise da formação de um poliuretano segmentado em que as distribuições de tamanhos de segmentos moles e duros têm um papel fundamental. No caso linear (reactor fechado) é possível a obtenção de soluções analíticas para a distribuição mesmo na presença de efeitos de substituição nos grupos terminais. Para o caso não linear será apresentada uma solução semi-analítica do problema.

A distribuição de sequências de uma poliadição aniónica linear (caso particular estireno/metacrilato de metilo) será também estudada pelo método estequiométrico. Classicamente, à obtenção da distribuição de sequências destes sistemas está subjacente um certo número de aproximações simplificativas, como por exemplo a hipótese das cadeias longas (todo o monómero é consumido pelas reacções de propagação). No método estequiométrico não é necessário considerar tais aproximações como será demonstrado através da introdução da etapa de iniciação. Mecanismos cinéticos mais complexos podem ser considerados se necessário.

Uma das grandes inovações introduzidas pelo método estequiométrico é a possibilidade de tratamento das distribuições de sequências em sistemas não lineares. O caso anteriormente estudado, em termos de massas moleculares, do processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária será usado para ilustrar esta possibilidade. O conceito de gelificação de sequências corresponde à formação de sequências de um determinado tipo de dimensões macroscópicas. A gelificação de sequências ocorre posteriormente à de massas moleculares porque a sequência é um subconjunto da totalidade de unidades polimerizadas.

Em termos desta definição, a obtenção dos tipos de sequências mais correntemente encontradas em situações práticas é também feita assinalando qual o tipo de sequência que se pretende calcular. Por exemplo, numa copolimerização de dois compostos vinílicos \mathbf{X}_1 e \mathbf{X}_2 , todas as sequências de x_1 motivos do tipo \mathbf{X}_1 são dadas por $S([1], \mathbf{1}_{N_A}, [x_1, 0], \mathbf{1}_{N_V})$. Da mesma forma, as sequências de x_2 motivos do tipo \mathbf{X}_2 são dadas por $S([2], \mathbf{1}_{N_A}, [0, x_2], \mathbf{1}_{N_V})$. Na formação de um poliuretano segmentado, por reacção de um diisocianato \mathbf{X}_1 com um extensor de cadeia \mathbf{X}_2 e um poliol \mathbf{X}_3 , os segmentos "duros" são as sequências de diisocianato e extensor de cadeia, ou seja $S([1, 2], \mathbf{1}_{N_A}, [x_1, x_2, 0], \mathbf{1}_{N_V})$. Os segmentos "moles" são as sequências de diisocianato e poliol, ou seja $S([1, 3], \mathbf{1}_{N_A}, [x_1, 0, x_3], \mathbf{1}_{N_V})$.

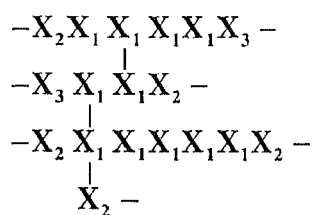


Figura 2.2.2 Sequência ramificada de onze motivos \mathbf{X}_1 ($S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ com $\mathbf{q} = [1]$) numa polimerização com três diferentes tipos de motivos.

A concentração molar de sequências do tipo $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ será designada por $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ que representa uma distribuição vectorial do número de sequências. A respectiva transformada discreta define-se por:

$$\bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi) = \sum_{a_1=0}^{\infty} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \sum_{x_1=0}^{\infty} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \sum_{v_1=0}^{\infty} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \alpha_1^{a_1} \dots \alpha_{N_A}^{a_{N_A}} \xi_1^{x_1} \dots \xi_{N_X}^{x_{N_X}} \varphi_1^{v_1} \dots \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (2.2.1)$$

De uma forma geral, os momentos da distribuição do número de sequências são como anteriormente definidos através de um vector de ordens:

$$\lambda_{\mathbf{q}}(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_X, \mathbf{n}_V) = \frac{\partial^{n_{A_1} + \dots + n_{A_{N_A}} + \dots + n_{X_1} + \dots + n_{X_{N_X}} + \dots + n_{V_1} + \dots + n_{V_{N_V}}} \bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)}{\partial (\log \alpha_1)^{n_{A_1}} \dots \partial (\log \xi_1)^{n_{X_1}} \dots \partial (\log \varphi_1)^{n_{V_1}}} \Big|_{\alpha=1_{N_A}, \xi=1_{N_X}, \varphi=1_{N_V}} \quad (2.2.2)$$

Para os momentos de ordem baixa pode tornar-se mais prático o uso de uma notação particular. Assim, por exemplo:

$$\lambda_{q_{A_i}} = \frac{\partial \bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)}{\partial \log \alpha_i} \Big|_{\alpha=1_{N_A}, \xi=1_{N_X}, \varphi=1_{N_V}} \quad (2.2.3)$$

representa o momento de primeira ordem da distribuição de sequências em relação aos grupos terminais \mathbf{A}_i . Da mesma forma:

$$\lambda_{q_{A_i} X_k} = \frac{\partial^2 \bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)}{\partial \log \alpha_i \partial \log \xi_k} \Big|_{\alpha=1_{N_A}, \xi=1_{N_X}, \varphi=1_{N_V}} \quad (2.2.4)$$

representa o momento de segunda ordem da distribuição de sequências $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ em relação aos grupos terminais \mathbf{A}_i e motivos repetitivos \mathbf{X}_k . A notação para os restantes momentos de baixa ordem segue de uma forma análoga.

Nas polimerizações não lineares pode eventualmente formar-se uma sequência de um determinado tipo $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ de tamanho infinito. Analogamente com a fracção de sol definida anteriormente, a fracção mássica de sequências $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ com tamanho finito é dada por:

$$w_{q_s} = \sum_{i=1}^{N_A} M_{A_i} \lambda_{q_{A_i}} + \sum_{n=1}^{N_X} M_{X_n} \lambda_{q_{X_n}} + \sum_{j=1}^{N_V} M_{V_j} \lambda_{q_{V_j}} \quad (2.2.5)$$

Os tamanhos médios de sequências podem ser definidas como razões entre momentos sucessivos da distribuição de sequências $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ em relação a um determinado motivo. Desta forma:

$$\left(\bar{x}_{q_{X_i}} \right)_n = \frac{\lambda_{q_{X_i}}}{\lambda_{q_0}} \quad (2.2.6)$$

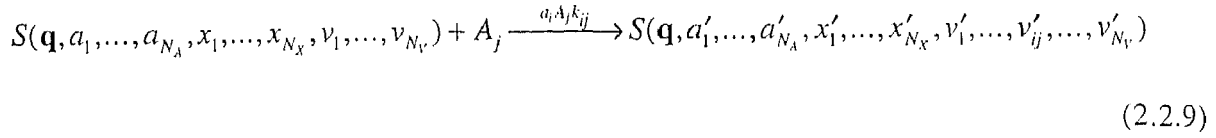
$$\left(\bar{x}_{q_{X_i}} \right)_w = \frac{\lambda_{q_{X_i} X_i}}{\lambda_{q_{X_i}}} \quad (2.2.7)$$

representam, respectivamente, os tamanhos médios em número e peso das sequências $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ em relação ao motivo \mathbf{X}_i .

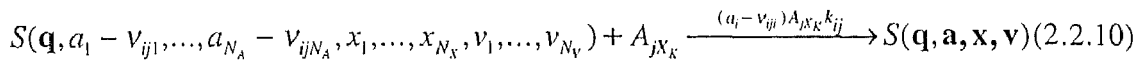
A equação de velocidade para a transformada discreta da distribuição de sequências é obtida de uma forma análoga à distribuição de graus de polimerização. É necessário contabilizar os processos de formação e destruição das sequências do tipo $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ nas diversas reacções possíveis do esquema cinético: uma sequência de constituição $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ pode formar-se a partir da reacção do um grupo \mathbf{A}_i de uma sequência com o grupo \mathbf{A}_j de outra sequência com formação de uma ligação \mathbf{V}_{ij} . Para isso, a reacção deve verificar-se nas seguintes condições:

$$\begin{aligned} & S(\mathbf{q}, a_i - \omega_{ij1}, \dots, a_{N_A} - \omega_{ijN_A}, x_1 - x'_1, \dots, x_{N_X} - x'_{N_X}, \dots, v_1 - v'_1, \dots, v_{ij} - v'_{ij} - 1, \dots, v_{N_V} - v'_{N_V}) \\ & + S(\mathbf{q}, a'_1, \dots, a'_{N_A}, x'_1, \dots, x'_{N_X}, v'_1, \dots, v'_{ij}, \dots, v'_{N_V}) \xrightarrow{(a_i - a'_i - \omega_{iji}) a'_j k_{ij}} S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

A destruição de uma seqüência $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ verifica-se quando um dos seus grupos A_i reage com qualquer outro grupo A_j presente no sistema:

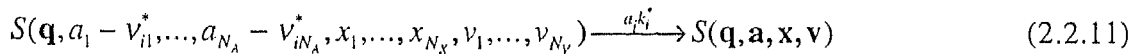


Na obtenção da distribuição de seqüências, há que ter em atenção um processo particular não importante na descrição da distribuição de graus de polimerização. Vejamos o que se passa quando um grupo terminal A_i de uma seqüência $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ reage com qualquer outro grupo terminal directamente ligado a um motivo repetitivo que não faça parte da seqüência: o crescimento da seqüência nesse sentido é interrompido mas o seu tamanho mantém-se. É assim possível a formação de uma seqüência $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$, por este processo, nas seguintes condições:



em que A_{jX_k} representa a concentração total de grupos terminais A_j ligados directamente ao motivo X_k que não faz parte da seqüência considerada. A velocidade total de formação de seqüências $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ é obtida somando todas as possibilidades de reacção com grupos terminais $A_{jX_k}, A_{jX_L}, \dots, A_{jX_M}$. Note-se que neste processo interessa apenas contabilizar as variações verificadas do lado da seqüência preexistente, ou seja do lado de A_i , e daí o uso dos coeficientes estequiométricos v_{ijk} ($k = 1, N_A$).

Numa reacção sem formação de ligação intermolecular, uma seqüência $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ pode formar-se através da reacção de um grupo A_i nas seguintes condições:



A sua destruição por uma reacção deste tipo verifica-se por reacção de um dos seus grupos terminais A_i :



A obtenção da lei global de variação da transformada discreta da distribuição do número de seqüências passa, tal como no caso da distribuição de graus de polimerização (primeiro capítulo), pela consideração das leis de velocidade de todos os processos envolvidos e aplicação da transformada discreta vectorial:

$$\bar{R}_S(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_i} \left[\frac{\bar{\omega}_{ij}}{2} \varphi_{ij} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_j} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right] + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) \quad (2.2.13)$$

Sendo B_j a concentração total de grupos A_j directamente ligados a motivos que não fazem parte do tipo de sequência considerada:

$$B_j = A_{jX_k} + A_{jX_L} + \dots + A_{jX_M} \quad (2.2.14)$$

Da inserção da equação (2.2.13) no balanço material a um reactor perfeitamente agitado em regime transitório, resulta uma equação às derivadas parciais para $\bar{S}(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{S}}{\partial t} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_i} \left[\frac{\bar{\omega}_{ij}}{2} \varphi_{ij} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_j} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right] + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) \\ & - R_{V_L} \bar{S} + \frac{\bar{S}_F(t) - \bar{S}}{\tau} \end{aligned} \quad (2.2.15)$$

sujeita à condição inicial:

$$\bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)|_{t=0} = \bar{S}_0(\mathbf{q}, \alpha_0, \xi_0, \varphi_0) \quad (2.2.16)$$

Esta equação é resolvida em conjunto com os respectivos balanços para grupos terminais, escritos de acordo com o princípio da igual reactividade:

$$\frac{dA_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \omega_{ijk} A_i A_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* v_{ik}^* A_i + \frac{A_{kF}(t) - A_k}{\tau} - R_{V_L} A_k \quad (2.2.17)$$

com condição inicial para as concentrações de grupos terminais:

$$A_k|_{t=0} = A_{k_0} \quad k = 1, N_A \quad (2.2.18)$$

Para além disso, é necessário adicionar também as equações de balanço material para grupos terminais ligados a motivos que não pertencem à sequência considerada:

$$\frac{dA_{kX_N}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} v_{ijk} A_i A_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* v_{ik}^* A_i + \frac{A_{kX_N F}(t) - A_{kX_N}}{\tau} - R_{V_L} A_{kX_N} \quad (2.2.19)$$

com condições iniciais:

$$A_{kX_N}|_{t=0} = A_{kX_{N_0}} \quad (k = 1, N_A), (N = 1, N_X) \quad (2.2.20)$$

A resolução da equação diferencial de derivadas parciais não linear de primeira ordem (2.2.15) é feita como anteriormente pelo método das características. A metodologia usada é análoga ao caso da equação para a distribuição de graus de polimerização analisado no primeiro capítulo. Assim, as características são definidas por:

$$\frac{d \log \alpha_k}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} k_{ki} \left(A_i - \bar{v}_{ki} B_i - \varphi_{ki} \bar{\omega}_{ki} \Lambda_{qi} \right) + k_k^* (1 - \bar{v}_k^*) \quad (2.2.21)$$

$$\frac{d \Lambda_{qk}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \Lambda_{qi} \left(\frac{1}{2} \varphi_{ij} \omega_{ijk} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{qj} + v_{ijk} \bar{v}_{ij} B_j \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* v_{ik}^* \bar{v}_i^* \Lambda_{qi} + \frac{\Lambda_{qkF}(t) - \Lambda_{qk}}{\tau} - R_{V_L} \Lambda_{qk} \quad (2.2.22)$$

Em que:

$$\Lambda_{qk} = \frac{\partial \bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)}{\partial \log \alpha_k} \quad (2.2.23)$$

As condições iniciais para as características são:

$$\alpha_k|_{t=0} = \alpha_{k0} \quad (2.2.24)$$

$$\Lambda_{qk}|_{t=0} = \frac{\partial \bar{S}_0}{\partial \log \alpha_{k0}} \quad (2.2.25)$$

Ao longo destas características, a transformada discreta da distribuição de sequências verifica a equação:

$$\frac{d \bar{S}}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{qi} \Lambda_{qj} + \frac{\bar{S}_F(t) - \bar{S}}{\tau} - R_{V_L} \bar{S} \quad (2.2.26)$$

Mais uma vez, o sistema de $2N_A + 1$ equações diferenciais ordinárias definido por (2.2.21), (2.2.22) e (2.2.26) constitui a chave do problema do cálculo da distribuição de sequências. A sua integração ao longo das características $\alpha(t)$ com início em $\alpha = \alpha_0$ permite calcular o valor de \bar{S} para um tempo t previamente escolhido. É no entanto necessário encontrar os valores iniciais das características $\alpha = \alpha_0$ de modo a que nesse tempo final, t , se obtenha um valor previamente fixado para $\alpha(t)$. Desta forma, as condições iniciais do sistema de equações (2.2.21), (2.2.22) e (2.2.26) dependem do valor das características a que se pretende chegar no tempo final escolhido. É necessário resolver o sistema de N_A equações algébricas não lineares:

$$\log(\alpha_k(\alpha_0, \xi, \varphi)) - \log(\alpha_k) = 0 \quad (2.2.27)$$

Também neste caso, o problema do cálculo dos valores iniciais das características pode ser resolvido de uma maneira geral através do método de Newton-Raphson, por integração do jacobiano do sistema de equações não lineares ao longo das características. Para isso é necessário também a introdução das variáveis:

$$S_{kl} = \frac{\partial \log \alpha_k}{\partial \log \alpha_{l0}} \quad (2.2.28)$$

$$S_l^k = \frac{\partial \Lambda_{qk}}{\partial \log \alpha_{l0}} \quad (2.2.29)$$

O jacobiano do sistema pode ser calculado por integração de um sistema adicional de $2N_A^2$ equações diferenciais ordinárias ao longo das características, obtidas das equações (2.2.21) e (2.2.22) por derivação segundo as definições (2.2.28) e (2.2.29):

$$\frac{dS_{kl}}{dt} = - \sum_{i=1}^{N_A} k_{ki} \left[\bar{\omega}_{ki} \varphi_{ki} \left(S_l^i + \Lambda_{qi} \sum_{j=1}^{N_A} \omega_{kij} S_{jl} \right) + \bar{v}_{ki} B_i \sum_{j=1}^{N_A} v_{kij} S_{jl} \right] - k_k^* \bar{v}_k^* \sum_{j=1}^{N_A} v_{kj}^* S_{jl} \quad (2.2.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_l^k}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\omega_{ijk} \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{qi} \left(S_l^j + \frac{1}{2} \Lambda_{qj} \sum_{h=1}^{N_A} \omega_{ijh} S_{hl} \right) + v_{ijk} \bar{v}_{ij} B_j \left(S_l^i + \Lambda_{qi} \sum_{h=1}^{N_A} v_{ijh} S_{hl} \right) \right] \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* v_{ik}^* \bar{v}_i^* \left(S_l^i + \Lambda_{qi} \sum_{j=1}^{N_A} v_{ij}^* S_{jl} \right) + \frac{\Lambda_{qkl}(t) - S_l^k}{\tau} - R_{V_L} S_l^k \end{aligned} \quad (2.2.31)$$

Por definição, as condições iniciais para estas equações são:

$$S_{kl}|_{t=0} = \begin{cases} 1 & \text{se } k = l \\ 0 & \text{se } k \neq l \end{cases} \quad (2.2.32)$$

$$S_l^k|_{t=0} = \Lambda_{qkl0} = \frac{\partial^2 \bar{S}_0}{\partial \log \alpha_{k0} \partial \log \alpha_{l0}}(\mathbf{q}, \alpha_0, \xi, \varphi) \quad (2.2.33)$$

No cálculo das propriedades médias das sequências formadas interessa avaliar a transformada discreta (ou suas derivadas) para $\alpha = \mathbf{1}_{N_A}$, $\xi = \mathbf{1}_{N_X}$ e $\varphi = \mathbf{1}_{N_V}$. Das equações (2.2.21) e (2.2.22) é imediato que neste caso é sempre válida a solução trivial $\alpha_0 = \mathbf{1}_{N_A}$ à qual corresponde a igualdade $A_i = \Lambda_{qi} + (A_{iX_K} + A_{iX_L} \dots + A_{iX_M}) = \Lambda_{qi} + B_i$ (a concentração total de grupos terminais de um dado tipo é obtida somando a parte ligada à sequência com a parte não ligada). A solução do sistema com significado físico deve ter todos os componentes com valor

entre zero e um, inclusive. Antes da gelificação a solução trivial é a única que verifica este critério. No ponto de gelificação, o jacobiano do sistema torna-se singular devido à existência de uma raiz dupla e, para tempos superiores, a solução trivial deixa de ter significado físico sendo necessário encontrar a segunda solução do sistema. Neste caso, nem todos os grupos terminais directamente ligados às sequências pertencem a sequências finitas e portanto $\Lambda_{qi} < A_i - B_i$.

A derivação da equação (2.2.13) em ordem aos logaritmos dos parâmetros da transformada discreta da distribuição de sequências permite obter as equações das leis de velocidade dos momentos dessa distribuição.

Da derivação de (2.2.13) relativamente a $\log \alpha_k$ resulta a lei de velocidade para o momento de primeira ordem relativamente ao grupo terminal A_k :

$$R_{\lambda_{qA_k}} = R_{\Lambda_{qk}} = \frac{\partial \bar{R}_s}{\partial \log \alpha_k} =$$

$$\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\frac{\partial \Lambda_{qk}}{\partial \log \alpha_i} \left(\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{qj} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right) + \frac{1}{2} \omega_{ijk} \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{qi} \Lambda_{qj} + v_{ijk} \bar{v}_{ij} \Lambda_{qi} B_j \right]$$

$$+ \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \Lambda_{qk}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + v_{ik}^* \bar{v}_i^* \Lambda_{qi} \right]$$

(2.2.34)

Analogamente, para um motivo X_k :

$$R_{\lambda_{qX_k}} = \frac{\partial \bar{R}_s}{\partial \log \xi_k} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \lambda_{qX_k}}{\partial \log \alpha_i} \left(\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{qj} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \lambda_{qX_k}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1)$$

(2.2.35)

Se necessário, a lei de formação do momento de primeira ordem relativamente a um grupo de ligação V_{mn} pode ser obtida mediante:

$$R_{\lambda_{qV_{mn}}} = \frac{\partial \bar{R}_s}{\partial \log \varphi_{mn}} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \frac{\partial \lambda_{qV_{mn}}}{\partial \log \alpha_i} \left(\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{qj} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \lambda_{qV_{mn}}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1)$$

$$+ k_{mn} \frac{\bar{\omega}_{mn}}{2} \Lambda_{qm} \Lambda_{qn}$$

(2.2.36)

As velocidades de formação dos momentos de segunda e terceira ordem são obtidos de uma forma análoga por sucessivas derivações de (2.2.13) em relação aos parâmetros da transformada discreta que interessar considerar:

$$\begin{aligned}
 R_{\lambda_{q_{A_k A_l}}} &= \frac{\partial \bar{R}_S}{\partial \log \alpha_k \log \alpha_l} \\
 &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \frac{\partial \lambda_{q_{A_k A_l}}}{\partial \log \alpha_i} \left(\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{q_j} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right) + \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\frac{1}{2} \omega_{ijk} \omega_{ijl} \Lambda_{q_i} \Lambda_{q_j} + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \lambda_{q_{A_k A_l}} \lambda_{q_{A_j A_l}} + \Lambda_{q_j} \left(\omega_{ijk} \lambda_{q_{A_l A_l}} + \omega_{ijl} \lambda_{q_{A_l A_k}} \right) \right] + \bar{v}_{ij} \left(v_{ijk} \lambda_{q_{A_l A_l}} + v_{ijl} \lambda_{q_{A_l A_k}} + v_{ijk} v_{ijl} \Lambda_{q_i} \Lambda_{q_j} \right) B_j \right\} \\
 &\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{q_{A_k A_l}}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* \left(v_{ik}^* \lambda_{q_{A_l A_l}} + v_{il}^* \lambda_{q_{A_l A_k}} + v_{ik}^* v_{il}^* \Lambda_{q_i} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{2.2.37}$$

$$\begin{aligned}
 R_{\lambda_{q_{X_k A_l}}} &= \frac{\partial \bar{R}_S}{\partial \log \xi_k \log \alpha_l} \\
 &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \frac{\partial \lambda_{q_{X_k A_l}}}{\partial \log \alpha_i} \left[\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{q_j} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right] + \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left(\omega_{ijl} \lambda_{q_{X_k A_l}} \Lambda_{q_{A_j}} + \lambda_{q_{A_j A_l}} \lambda_{q_{X_k A_l}} \right) \right. \\
 &\quad \left. + v_{ijl} \bar{v}_{ij} \lambda_{q_{X_k A_l}} B_j \right\} + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{q_{X_k A_l}}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* v_{il}^* \lambda_{q_{X_k A_l}} \right]
 \end{aligned} \tag{2.2.38}$$

$$\begin{aligned}
 R_{\lambda_{q_{X_k X_l}}} &= \frac{\partial \bar{R}_S}{\partial \log \xi_k \log \xi_l} \\
 &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\frac{\partial \lambda_{q_{X_k X_l}}}{\partial \log \alpha_i} \left(\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{q_j} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right) + \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \lambda_{q_{X_k A_l}} \lambda_{q_{X_l A_j}} \right] \\
 &\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \lambda_{q_{X_k X_l}}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1)
 \end{aligned} \tag{2.2.39}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{q_{A_k A_l A_m}}} &= \frac{\partial \bar{R}_S}{\partial \log \alpha_k \partial \log \alpha_l \partial \log \alpha_m} \\
&= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \frac{\partial \lambda_{q_{A_k A_l A_m}}}{\partial \log \alpha_i} \left(\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{q_j} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right) + \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{q_{A_l A_k A_l}} \lambda_{q_{A_j A_m}} + \lambda_{q_{A_l A_k A_m}} \lambda_{q_{A_j A_l}} \right. \right. \\
&\quad + \lambda_{q_{A_l A_l A_m}} \lambda_{q_{A_j A_k}} + \omega_{ijk} \lambda_{q_{A_l A_l}} \lambda_{q_{A_j A_m}} + \omega_{ijl} \lambda_{q_{A_l A_k}} \lambda_{q_{A_j A_m}} + \omega_{ijm} \lambda_{q_{A_l A_k}} \lambda_{q_{A_j A_l}} \\
&\quad + \Lambda_{q_j} \left(1/2 \omega_{ijk} \omega_{ijl} \omega_{ijm} \Lambda_{q_i} + \omega_{ijk} \lambda_{q_{A_l A_l A_m}} + \omega_{ijl} \lambda_{q_{A_l A_k A_m}} + \omega_{ijm} \lambda_{q_{A_l A_k A_l}} + \omega_{ijk} \omega_{ijl} \lambda_{q_{A_l A_m}} \right. \\
&\quad + \omega_{ijk} \omega_{ijm} \lambda_{q_{A_l A_l}} + \omega_{ijl} \omega_{ijm} \lambda_{q_{A_l A_k}} \left. \right] + \bar{v}_{ij} \left(v_{ijk} v_{ijl} v_{ijm} \Lambda_{q_i} + v_{ijk} \lambda_{q_{A_l A_l A_m}} + v_{ijl} \lambda_{q_{A_l A_k A_m}} + \right. \\
&\quad + v_{ijm} \lambda_{q_{A_l A_k A_l}} + v_{ijk} v_{ijl} \lambda_{q_{A_l A_m}} + v_{ijk} v_{ijm} \lambda_{q_{A_l A_l}} + v_{ijl} v_{ijm} \lambda_{q_{A_l A_k}} \left. \right) B_j \left. \right\} \\
&\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{q_{A_k A_l A_m}}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* \left(v_{ik}^* \lambda_{q_{A_l A_l A_m}} + v_{il}^* \lambda_{q_{A_l A_k A_m}} + \right. \right. \\
&\quad + v_{im}^* \lambda_{q_{A_l A_k A_l}} + v_{ik}^* v_{il}^* \lambda_{q_{A_l A_m}} + v_{ik}^* v_{im}^* \lambda_{q_{A_l A_l}} + v_{il}^* v_{im}^* \lambda_{q_{A_l A_k}} + v_{ik}^* v_{il}^* v_{im}^* \Lambda_{q_i} \left. \right) \left. \right]
\end{aligned} \tag{2.2.40}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{q_{X_k A_l A_m}}} &= \frac{\partial \bar{R}_S}{\partial \log \xi_k \partial \log \alpha_l \partial \log \alpha_m} \\
&= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \frac{\partial \lambda_{q_{X_k A_l A_m}}}{\partial \log \alpha_i} \left(\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{q_j} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right) + \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{q_{X_k A_l}} \lambda_{q_{A_j A_l A_m}} + \lambda_{q_{X_k A_l A_l}} \lambda_{q_{A_j A_m}} \right. \right. \\
&\quad + \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} \lambda_{q_{A_j A_l}} + \omega_{ijl} \left(\lambda_{q_{A_j A_m}} \lambda_{q_{X_k A_l}} + \Lambda_{q_j} \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} \right) + \omega_{ijm} \left(\lambda_{q_{A_j A_l}} \lambda_{q_{X_k A_l}} + \Lambda_{q_j} \lambda_{q_{X_k A_l A_l}} \right) \\
&\quad + \omega_{ijm} \omega_{ijl} \Lambda_{q_j} \lambda_{q_{X_k A_l}} \left. \right] + \bar{v}_{ij} \left(v_{ijl} \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} + v_{ijm} \lambda_{q_{X_k A_l A_l}} + v_{ijm} v_{ijl} \lambda_{q_{X_k A_l}} \right) B_j \left. \right\} \\
&\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{q_{X_k A_l A_m}}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* \left(v_{il}^* \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} + v_{im}^* \lambda_{q_{X_k A_l A_l}} + v_{il}^* v_{im}^* \lambda_{q_{X_k A_l}} \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.2.41}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{q_{X_k X_l A_m}}} &= \frac{\partial \bar{R}_S}{\partial \log \xi_k \partial \log \xi_l \partial \log \alpha_m} \\
&= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \frac{\partial \lambda_{q_{X_k X_l A_m}}}{\partial \log \alpha_i} \left(\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{q_j} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right) + \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{q_{X_k X_l A_l}} \lambda_{q_{A_j A_m}} + \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} \lambda_{q_{X_l A_l}} \right. \right. \\
&\quad + \lambda_{q_{X_k A_l}} \lambda_{q_{X_l A_j A_m}} + \omega_{ijm} \left(\lambda_{q_{X_l A_j}} \lambda_{q_{X_k A_l}} + \Lambda_{q_j} \lambda_{q_{X_k X_l A_l}} \right) \left. \right] + v_{ijm} \bar{v}_{ij} \lambda_{q_{X_k X_l A_l}} B_j \left. \right\} \\
&\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \left[\frac{\partial \lambda_{q_{X_k X_l A_m}}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1) + \bar{v}_i^* v_{im}^* \lambda_{q_{X_k X_l A_l}} \right]
\end{aligned} \tag{2.2.42}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{q_{X_k X_l X_m}}} &= \frac{\partial \bar{R}_S}{\partial \log \xi_k \partial \log \xi_l \partial \log \xi_m} \\
&= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\frac{\partial \lambda_{q_{X_k X_l X_m}}}{\partial \log \alpha_i} \left(\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \Lambda_{q_i} - A_j + \bar{v}_{ij} B_j \right) + \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left(\lambda_{q_{X_k X_l A_i}} \lambda_{q_{X_m A_j}} + \lambda_{q_{X_k X_m A_i}} \lambda_{q_{X_l A_j}} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \lambda_{q_{X_k A_i}} \lambda_{q_{X_l X_m A_j}} \right) \right] + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \frac{\partial \lambda_{q_{X_k X_l X_m}}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_i^* - 1)
\end{aligned} \tag{2.2.43}$$

Cada uma destas expressões pode agora ser inserida no balanço material de um determinado tipo de reactor, como por exemplo num reactor perfeitamente agitado em regime transitório tal como considerado anteriormente para $\bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)$. É obtido um sistema de equações diferenciais de primeira ordem de derivadas parciais. Este sistema pode ser integrado pelo método das características com a particularidade das características do sistema serem as mesmas encontradas anteriormente na integração da equação de $\bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)$:

$$\frac{d\lambda_{q_{X_k}}}{dt} = \frac{\lambda_{q_{X_k F}} - \lambda_{q_{X_k}}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{q_{X_k}} \tag{2.2.44}$$

$$\frac{d\lambda_{q_{V_{mn}}}}{dt} = k_{mn} \frac{\bar{\omega}_{mn}}{2} \Lambda_{q_m} \Lambda_{q_n} + \frac{\lambda_{q_{V_{mn} F}} - \lambda_{q_{V_{mn}}}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{q_{V_{mn}}} \tag{2.2.45}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{q_{A_k A_l}}}{dt} &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\frac{1}{2} \omega_{ijk} \omega_{ijl} \Lambda_{q_i} \Lambda_{q_j} + \lambda_{q_{A_i A_k}} \lambda_{q_{A_j A_l}} + \Lambda_{q_j} \left(\omega_{ijk} \lambda_{q_{A_i A_l}} + \omega_{ijl} \lambda_{q_{A_i A_k}} \right) \right] \right. \\
&\quad \left. + \bar{v}_{ij} \left(v_{ijk} \lambda_{q_{A_i A_l}} + v_{ijl} \lambda_{q_{A_i A_k}} + v_{ijk} v_{ijl} \Lambda_{q_i} \Lambda_{q_j} \right) B_j \right\} + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* \left(v_{ik}^* \lambda_{q_{A_i A_l}} + v_{il}^* \lambda_{q_{A_i A_k}} + v_{ik}^* v_{il}^* \Lambda_{q_i} \right) \\
&\quad + \frac{\lambda_{q_{A_k A_l F}} - \lambda_{q_{A_k A_l}}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{q_{A_k A_l}}
\end{aligned} \tag{2.2.46}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{q_{X_k A_l}}}{dt} &= \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left[\varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left(\omega_{ijl} \lambda_{q_{X_k A_i}} \Lambda_{q_{A_j}} + \lambda_{q_{A_j A_l}} \lambda_{q_{X_k A_i}} \right) + v_{ijl} \bar{v}_{ij} \lambda_{q_{X_k A_i}} B_j \right] \\
&\quad + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* v_{il}^* \lambda_{q_{X_k A_i}} + \frac{\lambda_{q_{X_k A_l F}} - \lambda_{q_{X_k A_l}}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{q_{X_k A_l}}
\end{aligned} \tag{2.2.47}$$

$$\frac{d\lambda_{q_{X_k X_l}}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \lambda_{q_{X_k A_i}} \lambda_{q_{X_l A_j}} + \frac{\lambda_{q_{X_k X_l F}} - \lambda_{q_{X_k X_l}}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{q_{X_k X_l}} \tag{2.2.48}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{q_{A_k A_l A_m}}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{q_{A_i A_k A_l}} \lambda_{q_{A_j A_m}} + \lambda_{q_{A_i A_k A_m}} \lambda_{q_{A_j A_l}} + \lambda_{q_{A_i A_l A_m}} \lambda_{q_{A_j A_k}} + \omega_{ijk} \lambda_{q_{A_i A_l}} \lambda_{q_{A_j A_m}} \right. \right. \\
& + \omega_{ijl} \lambda_{q_{A_i A_k}} \lambda_{q_{A_j A_m}} + \omega_{ijm} \lambda_{q_{A_i A_k}} \lambda_{q_{A_j A_l}} + \Lambda_{q_i} (1/2 \omega_{ijk} \omega_{ijl} \omega_{ijm} \Lambda_{q_i} + \omega_{ijk} \lambda_{q_{A_i A_l A_m}} \\
& + \omega_{ijl} \lambda_{q_{A_i A_k A_m}} + \omega_{ijm} \lambda_{q_{A_i A_k A_l}} + \omega_{ijk} \omega_{ijl} \lambda_{q_{A_i A_k}} + \omega_{ijk} \omega_{ijm} \lambda_{q_{A_i A_l}} + \omega_{ijl} \omega_{ijm} \lambda_{q_{A_i A_k}}) \left. \right] \\
& + \bar{v}_{ij} \left(v_{ijk} v_{ijl} v_{ijm} \Lambda_{q_i} + v_{ijk} \lambda_{q_{A_i A_l A_m}} + v_{ijl} \lambda_{q_{A_i A_k A_m}} + v_{ijm} \lambda_{q_{A_i A_k A_l}} + v_{ijk} v_{ijl} \lambda_{q_{A_i A_m}} + v_{ijk} v_{ijm} \lambda_{q_{A_i A_l}} \right. \\
& + v_{ijk} v_{ijm} \lambda_{q_{A_l A_i}} + v_{ijl} v_{ijm} \lambda_{q_{A_l A_k}} \left. \right) B_j \left. \right\} + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* \left(v_{ik}^* \lambda_{q_{A_i A_l A_m}} + v_{il}^* \lambda_{q_{A_i A_k A_m}} + \right. \\
& + v_{im}^* \lambda_{q_{A_i A_k A_l}} + v_{ik}^* v_{il}^* \lambda_{q_{A_i A_m}} + v_{ik}^* v_{im}^* \lambda_{q_{A_i A_l}} + v_{il}^* v_{im}^* \lambda_{q_{A_i A_k}} + v_{ik}^* v_{il}^* v_{im}^* \Lambda_{q_i} \left. \right) \\
& + \frac{\lambda_{q_{A_k A_l A_m F}} - \lambda_{q_{A_k A_l A_m}}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{q_{A_k A_l A_m}}
\end{aligned} \tag{2.2.49}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{q_{X_k A_l A_m}}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{q_{X_k A_l}} \lambda_{q_{A_j A_l A_m}} + \lambda_{q_{X_k A_l A_l}} \lambda_{q_{A_j A_m}} + \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} \lambda_{q_{A_j A_l}} \right. \right. \\
& + \omega_{ijl} \left(\lambda_{q_{A_j A_m}} \lambda_{q_{X_k A_l}} + \Lambda_{q_j} \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} \right) + \omega_{ijm} \left(\lambda_{q_{A_j A_l}} \lambda_{q_{X_k A_l}} + \Lambda_{q_j} \lambda_{q_{X_k A_l A_l}} \right) \\
& + \omega_{ijm} \omega_{ijl} \Lambda_{q_j} \lambda_{q_{X_k A_l}} \left. \right] + \bar{v}_{ij} \left(v_{ijl} \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} + v_{ijm} \lambda_{q_{X_k A_l A_l}} + v_{ijm} v_{ijl} \lambda_{q_{X_k A_l}} \right) B_j \left. \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* \left(v_{il}^* \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} + v_{im}^* \lambda_{q_{X_k A_l A_l}} + v_{il}^* v_{im}^* \lambda_{q_{X_k A_l}} \right) + \frac{\lambda_{q_{X_k A_l A_m F}} - \lambda_{q_{X_k A_l A_m}}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{q_{X_k A_l A_m}}
\end{aligned} \tag{2.2.50}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{q_{X_k X_l A_m}}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \left\{ \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left[\lambda_{q_{X_k X_l A_l}} \lambda_{q_{A_j A_m}} + \lambda_{q_{X_k A_l A_m}} \lambda_{q_{X_l A_j}} + \lambda_{q_{X_k A_l}} \lambda_{q_{X_l A_j A_m}} \right. \right. \\
& + \omega_{ijm} \left(\lambda_{q_{X_l A_j}} \lambda_{q_{X_k A_l}} + \Lambda_{q_j} \lambda_{q_{X_k X_l A_l}} \right) \left. \right] + v_{ijm} \bar{v}_{ij} \lambda_{q_{X_k X_l A_l}} B_j \left. \right\} + \sum_{i=1}^{N_A} k_i^* \bar{v}_i^* v_{im}^* \lambda_{q_{X_k X_l A_l}} \\
& + \frac{\lambda_{q_{X_k X_l A_m F}} - \lambda_{q_{X_k X_l A_m}}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{q_{X_k X_l A_m}}
\end{aligned} \tag{2.2.51}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{q_{X_i X_j X_m}}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{ij} \varphi_{ij} \bar{\omega}_{ij} \left(\lambda_{q_{X_k X_l A_i}} \lambda_{q_{X_m A_j}} + \lambda_{q_{X_k X_m A_i}} \lambda_{q_{X_l A_j}} + \lambda_{q_{X_l A_i}} \lambda_{q_{X_j X_m A_j}} \right) \\ & + \frac{\lambda_{q_{X_k X_l X_m F}} - \lambda_{q_{X_k X_l X_m}}}{\tau} - R_{V_L} \lambda_{q_{X_k X_l X_m}} \end{aligned} \quad (2.2.52)$$

As condições iniciais para estas equações são obtidas por derivação de \bar{S}_0 em ordem aos parâmetros respectivos, ou seja, em geral:

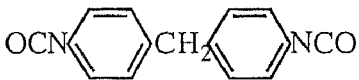
$$(\lambda_{q_{A_1 \dots A_l \dots}})_{l=0} = \frac{\partial \dots \partial \dots \bar{S}_0}{\partial \log \alpha_{10} \dots \partial \log \xi_{10} \dots} \quad (2.2.53)$$

2.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE SEQUÊNCIAS NA FORMAÇÃO DE POLIURETANOS SEGMENTADOS

2.3.1 Caso linear com igual reactividade dos grupos terminais.

Nesta secção será analisada a distribuição de sequências de um poliuretano formado a partir da copolimerização de um diisocianato (MDI por exemplo) com um diol curto, geralmente designado por extensor de cadeia (1,6-hexanodiol, por exemplo) e um diol longo (poliéster-diol ou poliéter-diol). Será considerado que os grupos hidroxilo do extensor de cadeia e poliol apresentam diferentes reactividades nas reacções com os grupos isocianato.

Tabela 2.3.1 Monómeros correntemente utilizados na produção industrial de poliuretanos segmentados.

Monómero	Exemplo	Designação
Diisocianato	MDI 	X_1
Extensor de cadeia	1,6-hexanodiol $OH - (CH_2)_6 - OH$	X_2
Diol de cadeia longa	Poliéster-diol ou Poliéter-diol $OH - (X_{31})_{x_{31}} - OH$	X_3

Na tabela 2.3.1 estão representados exemplos de monómeros usados correntemente na produção deste tipo de poliuretanos. É também apresentada a forma simbólica de os designar de acordo com o método estequiométrico. Nas unidades de pré-polímero poliéster-diol ou poliéter-diol existe uma distribuição interna de graus de polimerização aqui simbolicamente traduzida pelo grau de polimerização x_{31} da unidade interna X_{31} .

Na tabela 2.3.2 estão representados os grupos reactivos que serão considerados na descrição da distribuição de sequências nos poliuretanos segmentados. É feita a distinção entre os grupos hidroxilo do extensor de cadeia (A_2) e do diol de cadeia longa (A_3) porque podem apresentar reactividades diferentes.

Tabela 2.3.2 Grupos reactivos considerados na formação de poliuretanos segmentados.

Grupo reactivo	Estrutura química	Designação
Grupo isocianato	--NCO	A_1
Grupo hidroxilo do extensor de cadeia	--OH	A_2
Grupo hidroxilo do diol de cadeia longa	--OH	A_3

Tabela 2.3.3 Reacções químicas consideradas na formação de poliuretanos segmentados.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Grupo isocianato com hidroxilo do extensor de cadeia	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_{12}} V_{12}$	$\bar{v}_{12} = 1/\alpha_1$ $\bar{v}_{21} = 1/\alpha_2$
Grupo isocianato com hidroxilo do diol de cadeia longa	$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_{13}} V_{13}$	$\bar{v}_{13} = 1/\alpha_1$ $\bar{v}_{31} = 1/\alpha_3$

Na tabela 2.3.3 representam-se as reacções entre os grupos reactivos considerados e a transformada discreta dos coeficientes estequiométricos de cada reacção química. Os coeficientes estequiométricos podem ser agrupados na forma matricial de acordo com as equações (2.3.1) e (2.3.2)

Quando se pretende obter o tamanho dos segmentos "duros", ou seja o tamanho das sequências de monómero diisocianato com extensor de cadeia, de acordo com o método estequiométrico, deve calcular-se $S([1,2], \mathbf{1}_{N_A}, [x_1, x_2, 0], \mathbf{1}_{N_V})$ ou mais propriamente $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ com $\mathbf{q} = [1,2]$. Analogamente, para o tamanho dos segmentos "moles" deve procurar-se $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ com $\mathbf{q} = [1,3]$.

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 1/\alpha_1 & 1/\alpha_1 \\ 1/\alpha_2 & 0 & 0 \\ 1/\alpha_3 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.3.1)$$

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} & \frac{1}{\alpha_1 \alpha_3} \\ \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\alpha_1 \alpha_3} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.3.2)$$

De acordo com o esquema cinético considerado, e da equação (2.2.15) para reactor fechado, as distribuições de sequências procuradas resultam da resolução da seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{S}}{\partial t} = & k_{12} \phi_{12} \bar{\omega}_{12} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \phi_{13} \bar{\omega}_{13} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_3} \\ & + [k_{12}(\bar{v}_{12} B_2 - A_2) + k_{13}(\bar{v}_{13} B_3 - A_3)] \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \\ & + k_{12}(\bar{v}_{21} B_1 - A_1) \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13}(\bar{v}_{31} B_1 - A_1) \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_3} \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

Como não existem grupos hidroxilo do diol longo directamente ligados às sequências de segmentos duros deve ser neste caso: $\frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_3} = 0$. Para além disso, os grupos hidroxilo do

diol longo estão todos directamente ligados ao monómero que não faz parte das sequências sendo então: $B_3 = A_3$. Os grupos isocianato estão todos ligados a um monómero que faz parte da sequência, o mesmo se passando com os hidroxilos do extensor de cadeia: $B_1 = 0$ e $B_2 = 0$. Desta forma, a distribuição de segmentos duros é obtida resolvendo simplesmente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{S}}{\partial t} = & k_{12} \varphi_{12} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \frac{1}{\alpha_1} A_3 \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \\ & - (k_{12} A_2 + k_{13} A_3) \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} - k_{12} A_1 \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_2} \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Por razões perfeitamente análogas, na distribuição de segmentos moles deve verificar-se: $\frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_2} = 0$, $B_2 = A_2$, $B_1 = 0$ e $B_3 = 0$. A distribuição de segmentos moles é obtida resolvendo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{S}}{\partial t} = & k_{13} \varphi_{13} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_3} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_3} + k_{12} \frac{1}{\alpha_1} A_2 \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \\ & - (k_{12} A_2 + k_{13} A_3) \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} - k_{13} A_1 \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_3} \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

A solução da equação (2.3.4) ou (2.3.5) é obtida por integração ao longo das características, o que se resume à integração de um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem. Por exemplo, na obtenção da distribuição de segmentos duros o problema é resolvido integrando o sistema de equações obtido por aplicação do método das características a (2.3.4):

$$\frac{d \log \alpha_1}{dt} = k_{12} \left(A_2 - \varphi_{12} \frac{\Lambda_{q_2}}{\alpha_1 \alpha_2} \right) + k_{13} A_3 \left(1 - \frac{1}{\alpha_1} \right) \quad (2.3.6)$$

$$\frac{d \log \alpha_2}{dt} = k_{12} \left(A_1 - \varphi_{12} \frac{\Lambda_{q_1}}{\alpha_1 \alpha_2} \right) \quad (2.3.7)$$

$$\frac{d \log \alpha_3}{dt} = 0 \quad (2.3.8)$$

$$\frac{d \Lambda_{q_1}}{dt} = -k_{12} \varphi_{12} \frac{\Lambda_{q_1} \Lambda_{q_2}}{\alpha_1 \alpha_2} - k_{13} A_3 \frac{\Lambda_{q_1}}{\alpha_1} \quad (2.3.9)$$

$$\frac{d \Lambda_{q_2}}{dt} = -k_{12} \varphi_{12} \frac{\Lambda_{q_1} \Lambda_{q_2}}{\alpha_1 \alpha_2} \quad (2.3.10)$$

$$\frac{d \Lambda_{q_3}}{dt} = 0 \quad (2.3.11)$$

Ao longo destas características, a transformada discreta da distribuição de segmentos duros verifica a equação:

$$\frac{d\bar{S}}{dt} = -k_{12}\varphi_{12} \frac{\Lambda_{q_1}\Lambda_{q_2}}{\alpha_1\alpha_2} \quad (2.3.12)$$

Ao sistema de equações anterior é necessário adicionar as equações de balanço material dos grupos reactivos:

$$\frac{dA_1}{dt} = -(k_{12}A_2 + k_{13}A_3)A_1 \quad (2.3.13)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = -k_{12}A_2A_1 \quad (2.3.14)$$

$$\frac{dA_3}{dt} = -k_{13}A_3A_1 \quad (2.3.15)$$

A obtenção da solução analítica deste sistema pode ser feita da seguinte forma: das equações (2.3.6), (2.3.9) e (2.3.13) resulta que:

$$\frac{d \log(\alpha_1 A_1)}{dt} = \frac{d \log(\Lambda_{q_1})}{dt} \quad (2.3.16)$$

Da mesma forma, das equações (2.3.7), (2.3.10) e (2.3.14) resulta:

$$\frac{d \log(\alpha_2 A_2)}{dt} = \frac{d \log(\Lambda_{q_2})}{dt} \quad (2.3.17)$$

Da integração destas equações são obtidas as igualdades:

$$\frac{\alpha_1 A_1}{\alpha_{10} A_{10}} = \frac{\Lambda_{q_1}}{\Lambda_{q_{10}}} \quad (2.3.18)$$

$$\frac{\alpha_2 A_2}{\alpha_{20} A_{20}} = \frac{\Lambda_{q_2}}{\Lambda_{q_{20}}} \quad (2.3.19)$$

A substituição destes resultados nas equações (2.3.6) e (2.3.7) permite obter a solução analítica das equações das características:

$$(1 - p_1)\alpha_1 = \alpha_{10} - \varphi_{12} \frac{\Lambda_{q_{20}}}{A_{20}\alpha_{20}} r_2 p_2 - r_3 p_3 \quad (2.3.20)$$

$$(1 - p_2)\alpha_2 = \alpha_{20} - \varphi_{12} \frac{\Lambda_{q_{10}}}{A_{10}\alpha_{10}} p_2 \quad (2.3.21)$$

Da mesma forma, a equação (2.3.12) pode ser integrada analiticamente resultando assim a transformada discreta da distribuição de segmentos duros:

$$\bar{S} = \bar{S}_0 - \varphi_{12} \frac{\Lambda_{q_{10}}}{A_{10}\alpha_{10}} \frac{\Lambda_{q_{20}}}{A_{20}\alpha_{20}} A_{20}p_2 \quad (2.3.22)$$

em que p_1 , p_2 e p_3 representam respectivamente as conversões de grupos isocianato, hidroxilo do extensor de cadeia e hidroxilo do diol longo. Sendo r_2 e r_3 as razões molares iniciais de cada tipo de hidroxilo para isocianato:

$$r_2 = \frac{A_{20}}{A_{10}} \quad (2.3.23)$$

$$r_3 = \frac{A_{30}}{A_{10}} \quad (2.3.24)$$

A distribuição inicial de espécies pertencentes ao tipo de sequências procurado é constituída pelo diisocianato e extensor de cadeia (já que o diol de cadeia longa não pertence ao subconjunto considerado), sendo a transformada inicial da distribuição de sequências dada por:

$$\bar{S}_0 = X_1\xi_1\alpha_{10}^2 + X_2\xi_2\alpha_{20}^2 \quad (2.3.25)$$

Desta equação tira-se:

$$\Lambda_{q_{10}} = \frac{\partial \bar{S}_0}{\partial \log \alpha_{10}} = 2X_1\xi_1\alpha_{10}^2 \quad (2.3.26)$$

$$\Lambda_{q_{20}} = \frac{\partial \bar{S}_0}{\partial \log \alpha_{20}} = 2X_2\xi_2\alpha_{20}^2 \quad (2.3.27)$$

A substituição destes resultados nas equações (2.3.20) e (2.3.21) e resolução do resultante sistema de equações algébricas permite encontrar os valores de α_{10} e α_{20} :

$$\alpha_{10} = \frac{(1-p_1)\alpha_1 + \varphi_{12}\xi_2r_2p_2(1-p_2)\alpha_2 + r_3p_3}{1 - \xi_1\xi_2r_2(\varphi_{12}p_2)^2} \quad (2.3.28)$$

$$\alpha_{20} = \frac{(1-p_2)\alpha_2 + \varphi_{12}\xi_1p_2(1-p_1)\alpha_1 + \varphi_{12}\xi_1p_2r_3p_3}{1 - \xi_1\xi_2r_2(\varphi_{12}p_2)^2} \quad (2.3.29)$$

A distribuição de sequências procurada é obtida a partir da equação (2.3.22), ou seja:

$$\bar{S} = X_1\xi_1\alpha_{10}^2 + X_2\xi_2\alpha_{20}^2 - 2X_2\varphi_{12}\xi_1\xi_2p_2\alpha_{10}\alpha_{20} \quad (2.3.30)$$

Os valores de α_{10} e α_{20} são eliminados desta equação através da substituição das relações (2.3.28) e (2.3.29):

$$\begin{aligned} \frac{\bar{S}}{X_1} = & \frac{(1-p_1)^2 \xi_1 \alpha_1^2 + r_2 (1-p_2)^2 \xi_2 \alpha_1^2 + (r_3 p_3)^2 \xi_1}{1 - r_2 \xi_1 \xi_2 (\varphi_{12} p_2)^2} \\ & + \frac{2r_2 p_2 (1-p_1)(1-p_2) \varphi_{12} \xi_1 \xi_2 \alpha_1 \alpha_2 + 2r_3 p_3 (1-p_1) \xi_1 \alpha_1}{1 - r_2 \xi_1 \xi_2 (\varphi_{12} p_2)^2} \\ & + \frac{2r_2 p_2 r_3 p_3 (1-p_2) \varphi_{12} \xi_1 \xi_2 \alpha_1 \alpha_2}{1 - r_2 \xi_1 \xi_2 (\varphi_{12} p_2)^2} \end{aligned} \quad (2.3.31)$$

Cada um dos seis termos da transformada (2.3.31) corresponde à descrição de sequências em termos dos seus grupos terminais. Da inversão desta transformada resulta a distribuição de segmentos duros do poliuretano:

$$S([2,0],[x_1,x_2],[v_{12}]) = X_1 (1-p_1)^2 (r_2 p_2^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_2 = x_1 - 1, v_{12} = 2x_1 - 2 \quad (2.3.32)$$

$$S([0,2],[x_1,x_2],[v_{12}]) = X_1 r_2 (1-p_2)^2 (r_2 p_2^2)^{x_1} \quad x_1 \geq 0, x_2 = x_1 + 1, v_{12} = 2x_1 \quad (2.3.33)$$

$$S([0,0],[x_1,x_2],[v_{12}]) = X_1 (r_3 p_3)^2 (r_2 p_2^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_2 = x_1 - 1, v_{12} = 2x_1 - 2 \quad (2.3.34)$$

$$S([1,1],[x_1,x_2],[v_{12}]) = 2X_1 r_2 p_2 (1-p_1)(1-p_2) (r_2 p_2^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_2 = x_1, v_{12} = 2x_1 - 1 \quad (2.3.35)$$

$$S([1,0],[x_1,x_2],[v_{12}]) = 2X_1 r_3 p_3 (1-p_1) (r_2 p_2^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_2 = x_1 - 1, v_{12} = 2x_1 - 2 \quad (2.3.36)$$

$$S([0,1],[x_1,x_2],[v_{12}]) = 2X_1 r_2 p_2 r_3 p_3 (1-p_2) (r_2 p_2^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_2 = x_1, v_{12} = 2x_1 - 1 \quad (2.3.37)$$

Esta distribuição constitui uma forma pormenorizada da descrição dos segmentos duros existentes na estrutura do poliuretano. Por exemplo, $S([2,0],[x_1,x_2],[v_{12}])$ representa a concentração molar de segmentos duros com x_1 unidades de diisocianato e x_2 unidades de extensor de cadeia ligados consecutivamente entre si por intermédio de v_{12} ligações do tipo isocianato-hidroxilo do extensor de cadeia. Neste caso, a sequência termina em dois grupos

isocianato. A interpretação dos restantes tipos de seqüências que é possível encontrar é feita de uma forma semelhante.

A distribuição de segmentos moles do poliuretano é obtida de uma forma análoga por resolução da equação (2.3.5):

$$S([2,0],[x_1,x_3],[v_{13}]) = X_1(1-p_1)^2(r_3p_3^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_3 = x_1 - 1, v_{13} = 2x_1 - 2 \quad (2.3.38)$$

$$S([0,2],[x_1,x_3],[v_{13}]) = X_1r_3(1-p_3)^2(r_3p_3^2)^{x_1} \quad x_1 \geq 0, x_3 = x_1 + 1, v_{13} = 2x_1 \quad (2.3.39)$$

$$S([0,0],[x_1,x_3],[v_{13}]) = X_1(r_2p_2)^2(r_3p_3^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_3 = x_1 - 1, v_{13} = 2x_1 - 2 \quad (2.3.40)$$

$$S([1,1],[x_1,x_3],[v_{13}]) = 2X_1r_3p_3(1-p_1)(1-p_3)(r_3p_3^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_3 = x_1, v_{13} = 2x_1 - 1 \quad (2.3.41)$$

$$S([1,0],[x_1,x_3],[v_{13}]) = 2X_1r_2p_2(1-p_1)(r_3p_3^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_3 = x_1 - 1, v_{13} = 2x_1 - 2 \quad (2.3.42)$$

$$S([0,1],[x_1,x_3],[v_{13}]) = 2X_1r_2p_2r_3p_3(1-p_3)(r_3p_3^2)^{x_1-1} \quad x_1 \geq 1, x_3 = x_1, v_{13} = 2x_1 - 1 \quad (2.3.43)$$

Sendo neste caso $S([2,0],[x_1,x_3],[v_{13}])$ a concentração molar de segmentos moles com x_1 unidades de diisocianato e x_3 unidades de diol longo ligados consecutivamente entre si por intermédio de v_{13} ligações do tipo isocianato-hidroxilo do diol longo. Esta seqüência termina igualmente em dois grupos isocianato.

A informação relativa ao tamanho de um determinado tipo de seqüências, independentemente dos seus grupos terminais ou ligações, pode também ser facilmente obtida das equações anteriores. Por exemplo, para conhecer o tamanho dos segmentos duros medido em termos do número de unidades de extensor de cadeia consecutivamente ligados, basta fazer na equação (2.3.31) $\alpha = 1_{N_A}$, $\varphi_{12} = 1$ e $\xi_1 = 1$:

$$\frac{\bar{S}}{X_1} = \frac{(1-r_2p_2)^2 + r_2(1-p_2)(1+p_2-2r_2p_2^2)\xi_2}{1-r_2p_2^2\xi_2} \quad (2.3.44)$$

Se forem descontados os segmentos duros de tamanho zero relativamente ao extensor de cadeia (ou seja, sequências das quais fazem parte o diisocianato, mas não o extensor) resulta a transformada:

$$\bar{S} = \frac{X_2(1-r_2p_2^2)^2 \xi_2}{1-r_2p_2^2 \xi_2} \quad (2.3.45)$$

Da inversão desta transformada resulta uma forma geométrica para a distribuição de segmentos duros definida a partir do tamanho das sequências formadas por unidades consecutivas de extensor de cadeia:

$$S(x_2) = X_2(1-r_2p_2^2)^2 (r_2p_2^2)^{x_2-1} \quad (2.3.46)$$

Os tamanhos médios dos segmentos duros formados são também facilmente calculáveis uma vez obtida a transformada definida por (2.3.45). Atendendo às respectivas definições, os comprimentos médios em número e peso dos segmentos duros são dados por:

$$\left(\bar{x}_{q_{x_2}}\right)_n = \frac{\frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \xi_2} \Big|_1}{\bar{S}(1)} = \frac{1}{1-r_2p_2^2} \quad (2.3.47)$$

$$\left(\bar{x}_{q_{x_2}}\right)_w = \frac{\frac{\partial^2 \bar{S}}{(\partial \log \xi_2)^2} \Big|_1}{\frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \xi_2} \Big|_1} = \frac{1+r_2p_2^2}{1-r_2p_2^2} \quad (2.3.48)$$

De uma análise perfeitamente análoga resulta a distribuição de segmentos moles, independente do tipo de grupos terminais das sequências formadas:

$$S(x_3) = X_3(1-r_3p_3^2)^2 (r_3p_3^2)^{x_3-1} \quad (2.3.49)$$

$$\left(\bar{x}_{q_{x_3}}\right)_n = \frac{1}{1-r_3p_3^2} \quad (2.3.50)$$

$$\left(\bar{x}_{q_{x_3}}\right)_w = \frac{1+r_3p_3^2}{1-r_3p_3^2} \quad (2.3.51)$$

Na figura 2.3.1 estão representados os comprimentos médios em número e peso das distribuições de tamanhos sequências de segmentos duros e moles na formação de um poliuretano segmentado. Considerou-se uma mistura inicial equimolar em grupos isocianato e hidroxilo distribuída por $r_2 = 0.4$ e $r_3 = 0.6$.

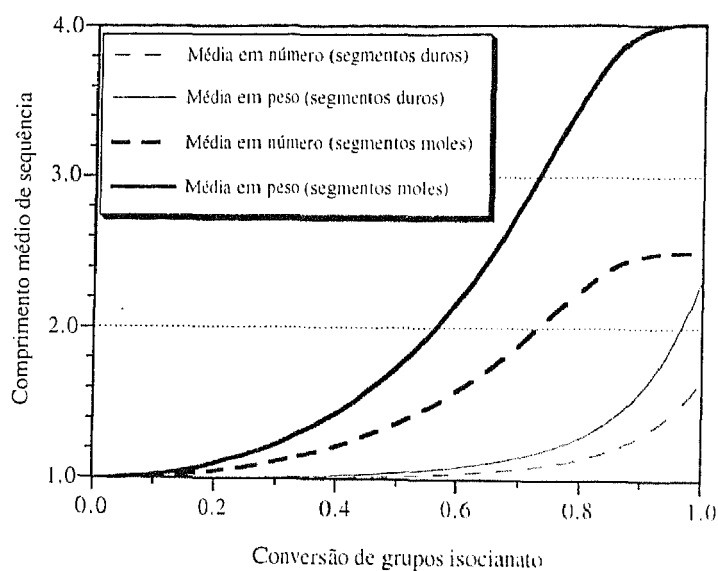


Figura 2.3.1 Comprimentos médios em número e peso das distribuições de tamanhos seqüências de segmentos duros e moles na formação de um poliuretano segmentado. Mistura inicial equimolar em grupos isocianato e hidroxilo com $r_2 = 0.4$ e $r_3 = 0.6$. Razão de reactividade dos grupos hidroxilo $C_{23} = 0.25$.

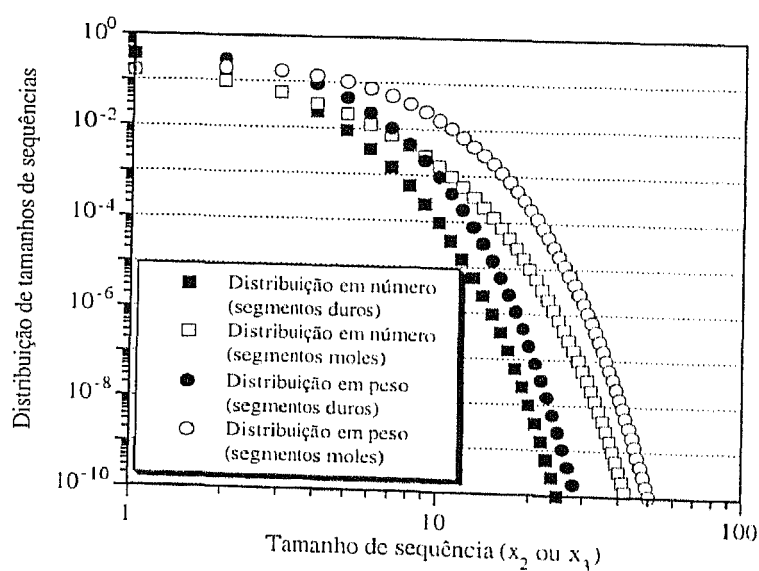


Figura 2.3.2 Distribuições finais de tamanhos de segmentos duros e moles na formação de um poliuretano segmentado. Mistura inicial equimolar em grupos isocianato e hidroxilo com $r_2 = 0.4$ e $r_3 = 0.6$.

Para a razão entre as reactividades dos grupos hidroxilo do extensor de cadeia e dos hidroxilos do diol longo foi considerado o valor referente à reacção a 100 C do p-fenileno diisocianato com 1,4-butanodiol e polietileno adipato. A este sistema, corresponde (Saunders e Dobison, 1976) a razão de reactividades $C_{23} = k_{12}/k_{13} = 0.25$. Nestas condições, e como se pode observar na figura 2.3.1, o tamanho médio dos segmentos moles é superior ao dos segmentos duros cujo crescimento se verifica principalmente no fim da reacção e depois do diol longo ter já sido incorporado nas cadeias macromoleculares. Este facto deve-se, não só às razões molares iniciais consideradas (valores bastante próximos dos usados industrialmente), mas também à diferente reactividade dos grupos hidroxilo. Na figura 2.3.2 podem observar-se as distribuições finais de tamanhos de segmentos duros e moles calculadas de acordo com as expressões (2.3.46) e (2.3.49). Note-se que para conversão completa de grupos hidroxilos, as distribuições de tamanhos de segmentos duros e moles dependem apenas das razões molares iniciais.

2.3.2 Caso não linear com efeitos de substituição nos grupos terminais.

Consideremos agora o caso mais geral da policondensação de três monómeros genericamente designados por $X_1(A_1)_f$, $X_2(A_2)_g$ e $X_3(A_3)_h$. Este caso reduz-se ao anterior quando $f = g = h = 2$, representando $X_1(A_1)_f$ o diisocianato, $X_2(A_2)_g$ o extensor de cadeia e $X_3(A_3)_h$ o diol longo. Como aplicação do caso não linear que será aqui apresentado pode referir-se a policondensação de um triisocianato $X_1(A_1)_3$ com dois diois do tipo $X_2(A_2)_2$ e $X_3(A_3)_2$. Por ser um fenómeno que muitas vezes ocorre em casos práticos, será também considerado o efeito de substituição nos grupos A_2 do monómero $X_2(A_2)_g$. Na tabela 2.3.4 está genericamente representado o esquema cinético considerado para esta policondensação. Quando um dos g grupos A_2 do monómero $X_2(A_2)_g$ reage, os restantes $g-1$ grupos passam a designar-se por A_4 porque podem apresentar uma reactividade diferente dos grupos A_2 . Por exemplo, a reactividade do segundo grupo hidroxilo de um diol de cadeia curta pode ser influenciada pelo facto do primeiro ter sido convertido.

Nas equações (2.3.52) e (2.3.53) estão representados sob a forma matricial todos os coeficientes estequiométricos das reacções químicas consideradas no esquema cinético da policondensação.

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 1/\alpha_1 & 1/\alpha_1 & 1/\alpha_1 \\ \alpha_4^{g-1}/\alpha_2^g & 0 & 0 & 0 \\ 1/\alpha_3 & 0 & 0 & 0 \\ 1/\alpha_4 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.3.52)$$

Suponhamos que se pretende conhecer a distribuição de sequências formadas pelas unidades repetitivas \mathbf{X}_1 e \mathbf{X}_2 . Com base nos mesmos princípios usados anteriormente na obtenção da distribuição de segmentos duros, a distribuição agora procurada resulta da resolução da equação (2.3.54).

Tabela 2.3.4 Esquema cinético considerado na policondensação de três monómeros com efeitos de substituição nos grupos terminais.

Reacção química	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
$\mathbf{A}_1 + g\mathbf{A}_2 \xrightarrow{k_{12}} \mathbf{V}_{12} + (g-1)\mathbf{A}_4$	$\bar{v}_{12} = 1/\alpha_1 \quad \bar{v}_{21} = \alpha_4^{g-1}/\alpha_2^g$
$\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_3 \xrightarrow{k_{13}} \mathbf{V}_{13}$	$\bar{v}_{13} = 1/\alpha_1 \quad \bar{v}_{31} = 1/\alpha_3$
$\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_4 \xrightarrow{k_{14}} \mathbf{V}_{14}$	$\bar{v}_{14} = 1/\alpha_1 \quad \bar{v}_{41} = 1/\alpha_4$

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\alpha_4^{g-1}}{\alpha_1 \alpha_2^g} & \frac{1}{\alpha_1 \alpha_3} & \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} \\ \frac{\alpha_4^{g-1}}{\alpha_1 \alpha_2^g} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\alpha_1 \alpha_3} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.3.53)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{S}}{\partial t} = & k_{12} \varphi_{12} \frac{\alpha_4^{g-1}}{\alpha_1 \alpha_2^g} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_2} + k_{14} \varphi_{14} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_4} + k_{13} \frac{1}{\alpha_1} A_3 \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \\ & - (k_{12} A_2 + k_{13} A_3 + k_{14} A_4) \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} - \left(k_{12} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_2} + k_{14} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_4} \right) A_1 \end{aligned} \quad (2.3.54)$$

Esta equação pode ser simplificada se tivermos em atenção alguns pormenores do esquema cinético considerado: todos os grupos terminais \mathbf{A}_2 estão directamente localizados no monómero $\mathbf{X}_2(\mathbf{A}_2)_g$ e a adição de uma nova unidade \mathbf{X}_2 às sequências é traduzida na equação anterior através do termo $k_{12} \frac{\alpha_4^{g-1}}{\alpha_1 \alpha_2^g} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_2}$ que se pode passar a escrever $k_{12} A_2 \xi_2 \frac{\alpha_4^{g-1}}{\alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1}$. Repare-se que este processo corresponde ao aumento do tamanho da sequência numa unidade de \mathbf{X}_2 por reacção de um grupo terminal \mathbf{A}_2 do monómero $\mathbf{X}_2(\mathbf{A}_2)_g$ com um grupo terminal \mathbf{A}_1 de qualquer sequência preexistente. Por outro lado, se

considerarmos que o monómero $\mathbf{X}_2(\mathbf{A}_2)_g$ individualmente não constitui uma sequência, o termo da sua destruição $-A_1 k_{12} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_2}$ passa a ser nulo. Nestas condições, a distribuição de tamanhos de sequências medidos em termos do número de unidades de \mathbf{X}_2 é obtida da resolução da equação:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{S}}{\partial t} = & k_{12} A_2 \xi_2 \frac{\alpha_4^{g-1}}{\alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} + k_{14} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_4} + k_{13} \frac{1}{\alpha_1} A_3 \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} \\ & - (k_{12} A_2 + k_{13} A_3 + k_{14} A_4) \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_1} - k_{14} A_1 \frac{\partial \bar{S}}{\partial \log \alpha_4} \end{aligned} \quad (2.3.55)$$

A resolução desta equação pelo método das características permite obter uma solução semi-analítica para a distribuição de tamanhos de sequências. Quando se parte dos monómeros puros, a distribuição inicial de sequências é dada pelo monómero $\mathbf{X}_1(\mathbf{A}_1)_f$ (tamanho zero relativamente a \mathbf{X}_2), sendo portanto:

$$\bar{S}_0 = \frac{1}{f} A_{10} \alpha_{10}^f \quad (2.3.56)$$

A transformada discreta da distribuição de sequências é obtida de:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{S}}{A_{10}} = & \frac{1}{f} \alpha_{10}^f \\ & - (g-1) r_2 \xi_2 \alpha_{10}^{g(f-1)} \sum_{m=0}^{g-2} \binom{g-2}{m} H_1^m \frac{C_{23}}{(m+1)C_{43} - gC_{23}} \left[C_{23} H(m) + (1-p_3)^{C_{43}} - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.3.57)$$

Em que os valores iniciais das características são encontrados resolvendo o sistema de duas equações algébricas:

$$\begin{aligned} \alpha_{10} = & (1-p_1) \alpha_1 + r_3 p_3 \\ & + \xi_2 r_2 \alpha_{10}^{(f-1)(g-1)} \left\{ C_{23} H(g-1) H_1^{g-1} + \sum_{m=0}^{g-2} \binom{g-2}{m} H_1^m \left\{ \frac{(g-1)C_{23}}{(m+1)C_{43} - gC_{23}} \right. \right. \\ & \left. \left. C_{43} H(m) + (1-p_3)^{C_{43}} - 1 \right\} \right\} \end{aligned} \quad (2.3.58)$$

$$\alpha_{40} = (1-p_3)^{C_{43}} \alpha_3 + \alpha_{10}^{f-1} \left[1 - (1-p_3)^{C_{43}} \right] \quad (2.3.59)$$

Sendo:

$$H(m) = \frac{(1 - p_3)^{-mC_{43} + gC_{23}}}{mC_{43} - gC_{23}} \quad (2.3.60)$$

$$H_1 = \frac{\alpha_{40}}{\alpha_{10}^{f-1}} - 1 \quad (2.3.61)$$

As razões de reactividade dos grupos hidroxilo são definidas por:

$$C_{23} = \frac{k_{12}}{k_{13}} \quad (2.3.62)$$

$$C_{43} = \frac{k_{14}}{k_{13}} \quad (2.3.63)$$

No caso linear ($f = g = 2$) a distribuição de sequências apresenta solução analítica, resultando da inversão da respectiva transformada discreta:

$$S([0,0],[x_3]) = X_1(r_3p_3)^2[r_2(2p_4 + p_2 - 2)]^{x_3} \quad x_3 \geq 0 \quad (2.3.64)$$

$$S([0,1],[x_3]) = 2X_1r_2r_3p_3(1 - p_4)[r_2(2p_4 + p_2 - 2)]^{x_3} \quad x_3 \geq 1 \quad (2.3.65)$$

$$S([0,2],[x_3]) = X_1r_2^2(1 - p_4)^2[r_2(2p_4 + p_2 - 2)]^{x_3-2} \quad x_3 \geq 2 \quad (2.3.66)$$

$$S([1,0],[x_3]) = 2X_1r_3p_3(1 - p_1)[r_2(2p_4 + p_2 - 2)]^{x_3} \quad x_3 \geq 0 \quad (2.3.67)$$

$$S([1,1],[x_3]) = 2X_1r_2(1 - p_1)(1 - p_4)[r_2(2p_4 + p_2 - 2)]^{x_3-1} \quad x_3 \geq 1 \quad (2.3.68)$$

$$S([2,0],[x_3]) = X_1(1 - p_1)^2[r_2(2p_4 + p_2 - 2)]^{x_3} \quad x_3 \geq 0 \quad (2.3.69)$$

Note-se que na ausência de efeitos de substituição, as conversões de grupos hidroxilos A_2 e A_4 (p_2 e p_4 respectivamente) relacionam-se com a conversão global de grupos hidroxilo (p'_2) por:

$$1 - p_2 = (1 - p'_2)^2 \quad (2.3.70)$$

$$1 - p_4 = p'_2(1 - p'_2) \quad (2.3.71)$$

Nestas condições, a distribuição de sequências dada pelas expressões (2.3.64)-(2.3.69) reduz-se como era de esperar ao caso linear com igual reactividade dos grupos terminais anteriormente apresentada através das equações (2.3.32)-(2.3.37).

A validação experimental do modelo cinético proposto para a distribuição de tamanhos de sequências nos poliuretanos segmentados pode ser feita tal como descrito em Dias *et al.* (1992). Diversas amostras de poliéster-poliuretanos foram preparadas a 90 °C em solução de N,N-dimetilacetamida. Foi feita a copolimerização do 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI) com 1,6-hexanodiol ou 1,4-butanodiol e poli(hexametileno adipato) α,ω -diol (diol de cadeia longa) para diferentes valores das razões molares r_2 e r_3 . Nestas polymerizações procurou-se promover a homogeneidade do meio reaccional (solução a 25% em massa) de modo a minimizar os problemas de separação de fases e micromistura inerentes a meios concentrados. Usou-se sempre um excesso global de grupos hidroxilo relativamente a isocianato de forma a que a conversão final destes grupos (medida por titulação) fosse completa, evitando assim a ocorrência das reacções secundárias características dos grupos isocianato.

Um estudo de Chapman (1989) sobre as velocidades relativas de hidrólise dos uretanos, ésteres, amidas e outros compostos, em meio fracamente ácido, demonstrou a existência de uma diferença de estabilidade entre os grupos uretano e éster. Esta diferença de estabilidade pode ser usada como forma de quebrar selectivamente a estrutura dos poliéster-uretanos deixando os segmentos duros intactos, o que permite fazer a medição do tamanho dos segmentos duros no poliéster-uretano. Experimentalmente, a hidrólise selectiva das ligações éster realiza-se dissolvendo as amostras de poliéster-uretano numa solução 0.25% M de HCl em dimetilsulfóxido com 8.2% de água e colocando-as num banho termostático durante o tempo suficiente. A validação rigorosa desta forma de determinação da distribuição de segmentos duros nos poliéster-uretanos, bem como o estudo das condições óptimas de operação, foi feita por Barreiro *et al.* (1994). Neste trabalho, amostras de poliéster-uretano com diferentes proporções de segmentos duros foram submetidas ao processo de hidrólise selectiva. Foi determinado que o aquecimento das amostras a 70 °C durante 36 horas é suficiente para quebrar todas as ligações éster sem afectar os segmentos duros.

A comparação das distribuições de segmentos duros obtidas experimentalmente através da técnica anteriormente descrita, com as previsões do modelo proposto, demonstrou que para amostras de poliéster-uretano preparadas em meio homogéneo, se verifica uma concordância razoável entre a teoria e experiência. Uma melhor descrição destes sistemas passa pela obtenção de dados cinéticos rigorosos nomeadamente no que diz respeito às reactividades dos grupos hidroxilo (ver Dias *et al.*, 1992). No caso das amostras de poliéster-uretano produzidas na ausência de solvente existe uma maior discrepância entre os valores experimentais e as previsões do modelo proposto (ver Barreiro *et al.*, 1994). A modelização quantitativa destes sistemas é dificultada porque não existe ainda uma boa descrição do equilíbrio não instantâneo de separação de fases.

2.4 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE SEQUÊNCIAS NUMA COPOLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA

Classicamente, o cálculo da distribuição de tamanhos de sequências de uma copolimerização numa poliadição linear assenta na hipótese simplificativa de que os monómeros são consumidos apenas pela etapa de propagação (hipótese das cadeias longas). Não são contabilizados os processos de iniciação, terminação ou reacções de transferência de cadeia. No cálculo da distribuição de sequências pelo método estequiométrico não é necessário considerar nenhuma destas hipóteses simplificativas como será demonstrado para um caso bastante simples.

O mecanismo cinético que será considerado é típico de uma copolimerização aniônica. Nestes sistemas, na ausência de impurezas, podem não ocorrer reacções de terminação. A demonstração da versatilidade com que se podem introduzir novos mecanismos cinéticos na análise de uma polimerização pelo método estequiométrico será feita neste caso considerando a etapa de iniciação. Processos de poliadição (iónica ou radicalar) com mecanismos cinéticos mais complexos serão analisados no quarto e quinto capítulo deste trabalho. A complexidade do mecanismo agora considerado é suficiente para demonstrar que também no caso do cálculo da distribuição de sequências à consideração de mecanismos cinéticos mais complexos (realistas) está subjacente o tratamento numérico. Em geral, não é possível encontrar soluções analíticas ou semi-analíticas e, por isso, o método estequiométrico foi programado computacionalmente de modo a realizar o cálculo da distribuição de sequências de uma polimerização genérica, tal como tinha sido feito para a distribuição de massas moleculares e propriedades elásticas do gel.

Em concreto, será aqui analisado o caso da copolimerização do estireno com metacrilato de metilo iniciada por butil lítio. No entanto, o tratamento apresentado é válido para a copolimerização de quaisquer outros dois monómeros iniciada por outro composto, desde que o esquema cinético da polimerização seja o mesmo aqui considerado.

Na tabela 2.4.1 estão representadas as estruturas químicas dos monómeros e iniciador considerados, bem como a designação genérica por que serão representados. Como foi anteriormente referido, classicamente, a etapa de iniciação não é tida em conta na análise destes sistemas. Nas figuras 2.4.1 e 2.4.2 estão representadas as reacções químicas de iniciação do estireno e do metacrilato de metilo pelos aniões resultantes da decomposição do butil lítio. A estes dois processos correspondem as pseudo-constantes cinéticas da reacção de segunda ordem designadas respectivamente por k_{IS} e k_{IM} . Se necessário, é possível fazer a distinção entre os diversos tipos de radicais e ligações duplas envolvidos no processo de polimerização, como será demonstrado no quarto e quinto capítulos.

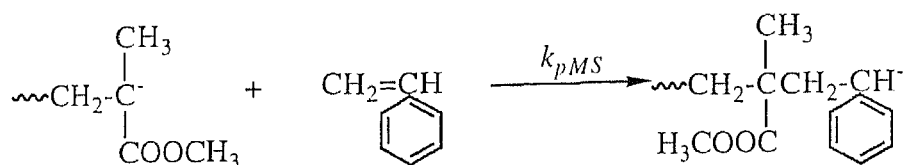


Figura 2.4.5 Propagação de anião derivado do metacrilato de metilo com unidade de estireno.

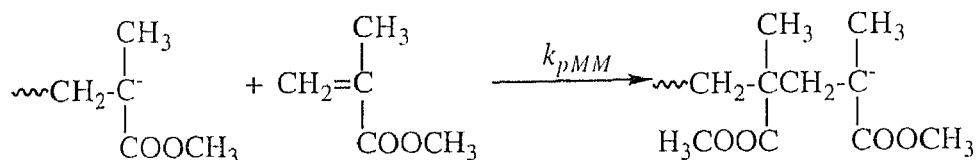


Figura 2.4.6 Propagação de anião derivado metacrilato de metilo com unidade de metacrilato de metilo.

Existem quatro constantes pseudo-cinéticas de propagação diferentes: duas de propagação cruzadas k_{pSM} e k_{pMS} (o primeiro índice identifica o monômero de que deriva o anião e o segundo a unidade de monômero a adicionar) e duas de homopropagação k_{pSS} e k_{pMM} .

Na tabela 2.4.2 estão representados os grupos reativos que é possível identificar de acordo com o esquema cinético considerado. Representa-se também a designação genérica de cada um deles de acordo com a notação do método estequiométrico.

Tabela 2.4.2 Grupos reativos presentes na copolimerização aniônica do estireno com metacrilato de metilo iniciada por butil lítio.

Grupo reactivo	Fórmula química	Designação
Anião do iniciador	C_4H_9^-	A_1
Estireno não convertido	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	A_2
Metacrilato de metilo não convertido	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	A_3
Anião do estireno	$-\text{CH}_2-\text{C}^-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$	A_4
Anião do metacrilato de metilo	$-\text{CH}_2-\text{C}^-(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	A_5

Na tabela 2.4.3 o esquema cinético anteriormente apresentado é também escrito de acordo com a notação do método estequiométrico e são apresentados os coeficientes

estequiométricos dos grupos envolvidos em cada uma das reacções. O conhecimento constitui a base da simulação de um processo de polimerização por este método. Os coeficientes estequiométricos foram agrupados na forma matricial através das equações (2.4.1) e (2.4.2).

Tabela 2.4.3 Reacções químicas consideradas na copolimerização aniônica do estireno com metacrilato de metilo iniciada por butil-lítio.

Nome da reacção	Equação química	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Iniciação do estireno	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_{12}=k_{IS}} V_{12} + A_4$	$\bar{v}_{12} = 1/\alpha_1 \quad \bar{v}_{21} = \alpha_4/\alpha_2$
Iniciação do metacrilato de metilo	$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_{13}=k_{IM}} V_{13} + A_5$	$\bar{v}_{13} = 1/\alpha_1 \quad \bar{v}_{31} = \alpha_5/\alpha_3$
Propagação do anião do estireno com metacrilato de metilo	$A_4 + A_3 \xrightarrow{k_{43}=k_{PSM}} V_{43} + A_5$	$\bar{v}_{43} = 1/\alpha_4 \quad \bar{v}_{34} = \alpha_5/\alpha_3$
Propagação do anião do estireno com estireno	$A_4 + A_2 \xrightarrow{k_{42}=k_{PSS}} V_{42} + A_4$	$\bar{v}_{43} = 1/\alpha_4 \quad \bar{v}_{24} = \alpha_4/\alpha_2$
Propagação do anião do metacrilato de metilo com estireno	$A_5 + A_2 \xrightarrow{k_{52}=k_{PMS}} V_{52} + A_4$	$\bar{v}_{52} = 1/\alpha_5 \quad \bar{v}_{25} = \alpha_4/\alpha_2$
Propagação do anião do metacrilato de metilo com metacrilato de metilo	$A_5 + A_3 \xrightarrow{k_{53}=k_{PMM}} V_{53} + A_5$	$\bar{v}_{53} = 1/\alpha_5 \quad \bar{v}_{35} = \alpha_5/\alpha_3$

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 1/\alpha_1 & 1/\alpha_1 & 0 & 0 \\ \alpha_4/\alpha_2 & 0 & 0 & \alpha_4/\alpha_2 & \alpha_4/\alpha_2 \\ \alpha_5/\alpha_3 & 0 & 0 & \alpha_5/\alpha_3 & \alpha_5/\alpha_3 \\ 0 & 1/\alpha_4 & 1/\alpha_4 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\alpha_5 & 1/\alpha_5 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.4.1)$$

Se estivermos interessados em conhecer a distribuição de tamanhos de seqüências de unidades de estireno devemos procurar $S(q, a, x, v) = S_1(a, x, v)$ com $q=[1]$ (estireno foi designado por X_1). Por outro lado, para conhecer a distribuição de seqüências de metacrilato de

metilo devemos encontrar $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = S_2(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ com $\mathbf{q}=[2]$ (metacrilato de metilo foi designado por \mathbf{X}_2).

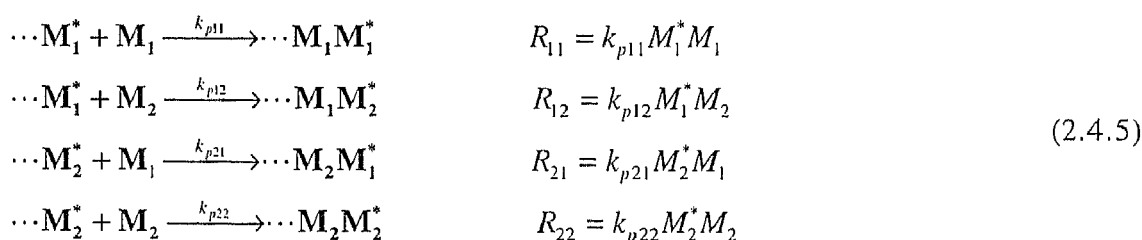
$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2} & \frac{\alpha_5}{\alpha_1 \alpha_3} & 0 & 0 \\ \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2} & 0 & 0 & \frac{1}{\alpha_2} & \frac{\alpha_4}{\alpha_2 \alpha_5} \\ \frac{\alpha_5}{\alpha_1 \alpha_3} & 0 & 0 & \frac{\alpha_5}{\alpha_3 \alpha_4} & \frac{1}{\alpha_3} \\ 0 & \frac{1}{\alpha_2} & \frac{\alpha_5}{\alpha_3 \alpha_4} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\alpha_4}{\alpha_2 \alpha_5} & \frac{1}{\alpha_3} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.4.2)$$

A distribuição inicial de seqüências de cada tipo de monómero é obtida a partir da concentração inicial do respectivo monómero. Se não se considerar o monómero livre como seqüência então a sua contribuição deve ser descontada da respectiva distribuição global:

$$\bar{S}_{10} = X_1 \xi_1 \alpha_{20} \quad (2.4.3)$$

$$\bar{S}_{20} = X_2 \xi_2 \alpha_{30} \quad (2.4.4)$$

O cálculo da distribuição de seqüências numa copolimerização linear pelo método clássico assenta na obtenção das probabilidades de adição de cada um dos tipos de unidade de monómero à extremidade reactiva da cadeia. Considerando apenas as reacções de propagação, os diferentes processos de adição podem ser resumidos conforme a equação (2.4.5).



Em que \mathbf{M}_1^* e \mathbf{M}_2^* representam espécies reactivas (radical ou ião) derivadas dos monómeros \mathbf{M}_1 e \mathbf{M}_2 , respectivamente. A probabilidade instantânea da espécie \mathbf{M}_1^* adicionar com monómero \mathbf{M}_1 é dada por:

$$p_{11} = \frac{R_{11}}{R_{11} + R_{12}} = \frac{k_{p11} \mathbf{M}_1}{k_{p11} \mathbf{M}_1 + k_{p12} \mathbf{M}_2} = \frac{C_1 \mathbf{M}_1}{C_1 \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2} \quad (2.4.6)$$

A probabilidade da mesma espécie adicionar com \mathbf{M}_2 é:

$$p_{12} = \frac{R_{12}}{R_{11} + R_{12}} = \frac{M_2}{C_1 M_1 + M_2} \quad (2.4.7)$$

Da mesma forma para \mathbf{M}_2^* definem-se as probabilidades:

$$p_{21} = \frac{R_{21}}{R_{22} + R_{21}} = \frac{M_1}{C_2 M_2 + M_1} \quad (2.4.8)$$

$$p_{22} = \frac{R_{22}}{R_{22} + R_{21}} = \frac{C_2 M_2}{C_2 M_2 + M_1} \quad (2.4.9)$$

Em que C_1 e C_2 representam as razões de reactividade definidas por:

$$C_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad (2.4.10)$$

$$C_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad (2.4.11)$$

Estas probabilidades são calculadas ao longo da polimerização através do uso da equação da copolimerização que permite conhecer as fracções livres e no copolímero dos dois monómeros (ver o quinto capítulo deste trabalho).

A probabilidade de formação de uma sequência de x_1 unidades de monómero \mathbf{M}_1 é dada por $x_1 - 1$ adições sucessivas de \mathbf{M}_1 a \mathbf{M}_1^* seguida da adição de \mathbf{M}_2 à extremidade \mathbf{M}_1^* (note-se que $p_{12} = 1 - p_{11}$):

$$S_1(x_1) = X_1 p_{11}^{x_1-1} (1 - p_{11}) \quad (2.4.12)$$

Analogamente para o monómero \mathbf{M}_2 :

$$S_2(x_2) = X_2 p_{22}^{x_2-1} (1 - p_{22}) \quad (2.4.13)$$

A estas distribuições geométricas correspondem os comprimentos médios de sequência em número e peso (para o monómero \mathbf{M}_2 as expressões são análogas):

$$\left(\bar{x}_{q_{x_1}} \right)_n = \frac{1}{1 - p_{11}} \quad (2.4.14)$$

$$\left(\bar{x}_{q_{x_1}} \right)_w = \frac{1 + p_{11}}{1 - p_{11}} \quad (2.4.15)$$

Note-se a analogia com o caso dos poliuretanos segmentados analisados na secção anterior, nomeadamente para o caso linear de igual reactividade dos grupos terminais (ver equações (2.3.46)-(2.3.51)).

Os valores das razões de reactividade C_1 e C_2 são fortemente influenciados pelo tipo de iniciação usada na copolimerização e no caso concreto da copolimerização aniónica do estireno com metacrilato de metilo apresentam os valores $C_1 = k_{pSS}/k_{pSM} = 0.12$ e $C_2 = k_{pMM}/k_{pMS} = 6.4$ (Elias, 1977). Estes valores ($C_1 C_2 < 1$) conferem à copolimerização um carácter não ideal. Os valores das pseudo-constantes cinéticas de iniciação e propagação de uma poliadição aniónica dependem do tipo de iniciador e solvente para além de poderem não ser estritamente constantes, o que não constitui uma limitação à aplicação do método estequiométrico. Para as constantes cinéticas de homopropagação aniónica do estireno e metacrilato de metilo foram considerados os valores a 25 °C em solventes não polares sempre com o lítio como contraíão: $k_{pSS} = 15.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{pMM} = 20.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Bywater, 1976). Na ausência de dados relativos às constantes cinéticas de iniciação dos dois monómeros consideraram-se os mesmos valores das respectivas etapas de propagação: $k_{iS} = k_{pSS}$ e $k_{iM} = k_{pMM}$.

Na figura 2.3.7 está representada a conversão individual do estireno e do metacrilato de metilo em função da conversão global do sistema na sua copolimerização aniónica num reactor fechado, partindo de uma mistura equimolar dos dois monómeros. Numa primeira fase, o monómero metacrilato de metilo é preferencialmente polimerizado relativamente ao estireno. Quando a conversão de estireno é de cerca de 70% já praticamente todo o metacrilato de metilo faz parte do copolímero. A partir deste ponto a polimerização prossegue com a incorporação do estireno nas cadeias macromoleculares.

As distribuições de composições do monómero livre e do copolímero reflectem-se também no tamanho das sequências formadas. Na figura 2.3.8 representam-se os tamanhos médios em número e peso das sequências de metacrilato de metilo e estireno formadas na sua copolimerização aniónica partindo de uma mistura equimolar em reactor fechado. Na fase inicial da reacção verifica-se predominantemente o crescimento do tamanho médio das sequências de metacrilato de metilo. Quando praticamente todo o metacrilato de metilo foi incorporado no copolímero, o tamanho das sequências deste monómero estabiliza. Entretanto, verifica-se o crescimento das sequências de estireno devido à adição preferencial deste monómero por constituir praticamente a globalidade da fracção de monómero livre.

Com este exemplo pretendeu-se demonstrar de uma forma bastante simples como o método estequiométrico pode ser usado na previsão de tamanhos de sequências nas

copolimerizações lineares, sem ter de considerar as aproximações inerentes aos tratamentos clássicos.

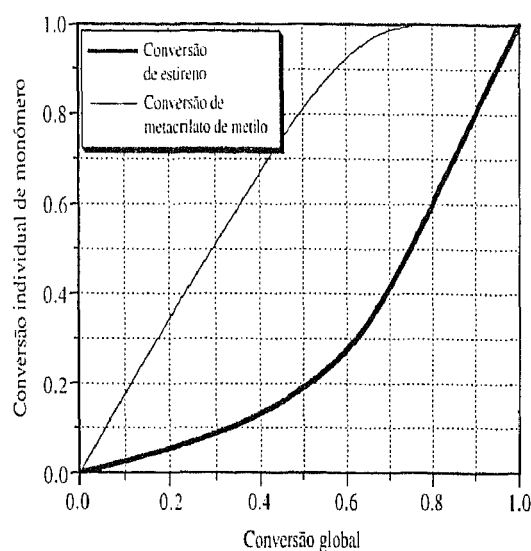


Figura 2.3.7 Conversão de estireno e conversão de metacrilato de metilo em função da conversão global do sistema na sua copolimerização aniônica partindo de uma mistura equimolar dos dois monómeros num reactor fechado.

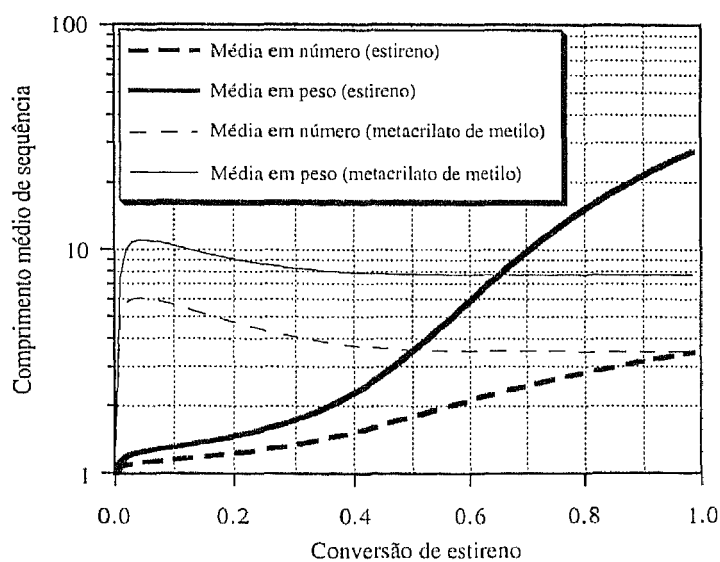


Figura 2.3.8 Comprimentos médios em número e peso de sequências de estireno e metacrilato de metilo na sua copolimerização aniônica partindo de uma mistura equimolar dos dois monómeros num reactor fechado.

Para isso foi considerado um esquema cinético em que se incluiu a etapa de iniciação. Noutros sistemas será necessário considerar também etapas de terminação e/ou transferência de cadeia. Para além disso, o método estequiométrico permite se necessário entrar em conta com o efeito da influência da penúltima unidade de motivo sobre a extremidade reactiva da cadeia, ou seja o, "efeito penúltimo". Para isso basta distinguir os grupos reactivos do sistema em termos da penúltima unidade de monómero da cadeia a que pertencem. O esquema cinético é depois escrito em termos deste novo conjunto de grupos reactivos.

2.5 TAMANHOS DE SEQUÊNCIAS NO PROCESSO DE CURA DE UM TETRAEPÓXIDO COM UMA DIAMINA PRIMÁRIA

Uma das grandes vantagens do cálculo de distribuições de sequências pelo método estequiométrico é a possibilidade da sua extensão ao caso das polimerizações não lineares. Classicamente, existia apenas a possibilidade de cálculo (sujeito a um certo número de hipóteses simplificativas) de comprimentos de sequências para cadeias lineares.

A formação de estruturas ramificadas pode resultar numa rede tridimensional de sequências de um determinado tipo de dimensões macroscópicas. Ou seja, analogamente à gelificação para massas moleculares é possível a ocorrência da gelificação de sequências. O ponto de gelificação (tempo, conversão) de sequências deve ser superior ao das massas moleculares uma vez que uma sequência é um subconjunto de unidades pertencentes à distribuição global de graus de polimerização. Depois da gelificação de sequências, uma fracção destas é solúvel (sol) enquanto outra parte é insolúvel (gel). As análises feitas pelo método estequiométricos são extensivas ao estado de pós-gelificação para sequências.

A aplicação do método estequiométrico à previsão de tamanhos de sequências numa polimerização não linear será aqui feita para o caso do processo de cura de um tetraépoxido com uma diamina primária. Os dados relativos ao esquema cinético, parâmetros cinéticos e coeficientes estequiométricos das reacções envolvidas foram já apresentados no primeiro capítulo deste trabalho. As mesmas condições permanecem válidas na análise que agora será feita.

Suponhamos que se pretende conhecer a distribuição de tamanhos de sequências relativamente ao número às unidades de monómero tetraépoxido (TGDDM), ou seja, a distribuição do número destas unidades consecutivamente ligadas, sem interrupções, por unidades de diamina (DADPS). A possibilidade de formação destes agrupamentos de unidades de TGDDM deve-se às reacções de eterificação.

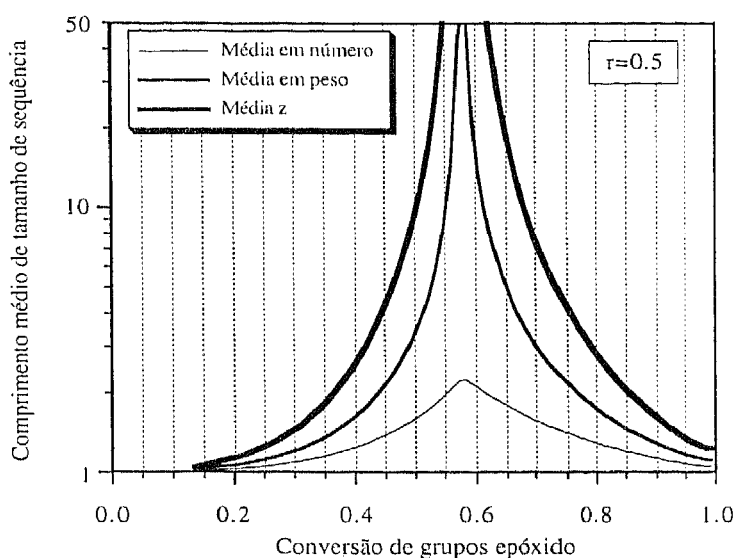


Figura 2.5.1 Tamanhos médios em número, peso e “z” de sequências de unidades de TGDDM em função da conversão de grupos epóxido calculados pelo método estequiométrico. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) para razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido $r=0.5$.

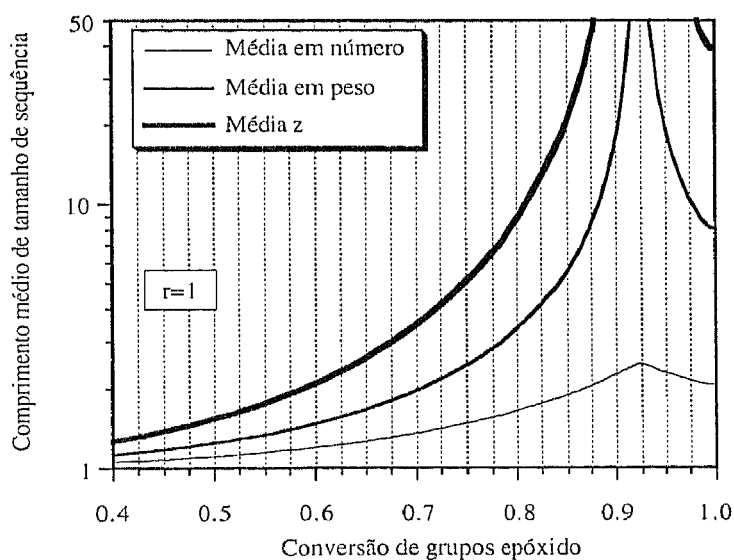


Figura 2.5.2 Tamanhos médios em número, peso e “z” de sequências de unidades de TGDDM em função da conversão de grupos epóxido calculados pelo método estequiométrico. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) para razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido $r=1$.

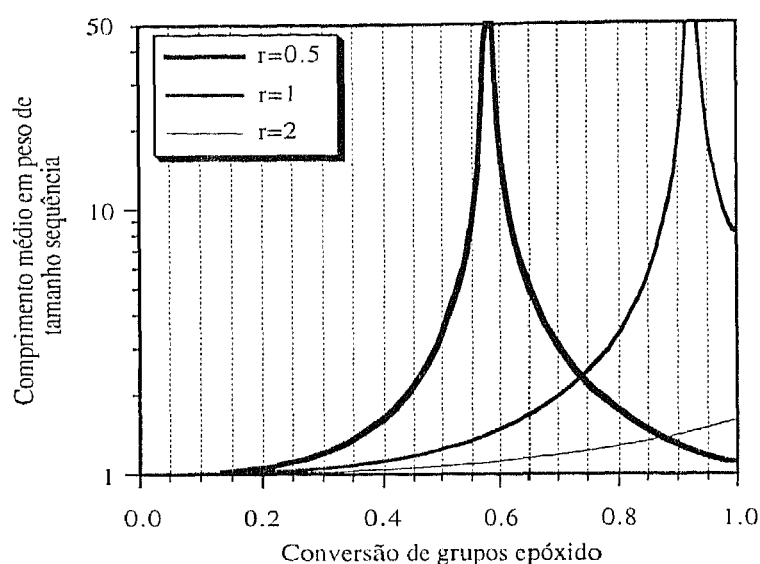


Figura 2.5.3 Tamanho médio em peso de seqüências de unidades de TGDDM em função da conversão de grupos epóxido calculados pelo método estequiométrico. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) para três valores diferentes da razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido r .

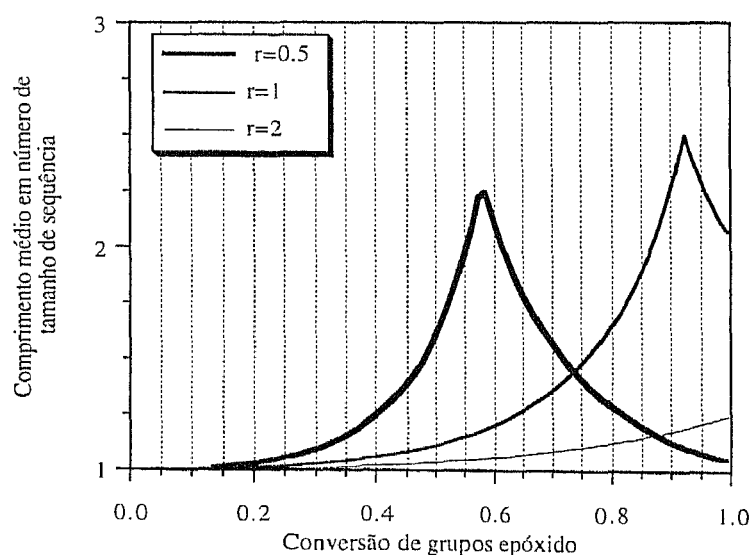


Figura 2.5.4 Tamanho médio em número de seqüências de unidades de TGDDM em função da conversão de grupos epóxido calculados pelo método estequiométrico. Cura de um tetraepóxido (TGDDM) com uma diamina (DADPS) para três valores diferentes da razão molar inicial de hidrogénios activos da diamina para grupos epóxido r .

De acordo com a notação do método estequiométrico para a distribuição de sequências, devemos calcular $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) = S_2(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ com $\mathbf{q}=[2]$ (mantém-se a designação de \mathbf{X}_2 para o monómero TGDDM). Inicialmente, as sequências deste tipo são formadas pelo próprio monómero e a condição inicial da distribuição é:

$$\bar{S}_{20} = X_2 \xi_2 \alpha_{20}^4 \quad (2.5.1)$$

Mais uma vez, e no caso do estado de pós-gel, o ponto crítico da simulação do sistema pelo método estequiométrico é o cálculo dos valores iniciais das características. A estratégia numérica desenvolvida para este cálculo na distribuição de sequências é análoga ao caso da distribuição de massas moleculares apresentada no primeiro capítulo. Note-se que as características da distribuição de sequências não são as mesmas da distribuição de massas moleculares.

Na figura 2.5.1 estão representados os comprimentos médios em número, peso e “z” de sequências de unidades de TGDDM num sistema com $r=0.5$. É prevista a ocorrência de gelificação de sequências para uma conversão de grupos epóxido de cerca de 0.57, enquanto que a gelificação de massas moleculares se verifica com conversão próxima de 0.24 em grupos epóxido. No ponto de gelificação, os momentos da distribuição de tamanhos de sequências de graus superiores a um divergem, enquanto os de grau menor ou igual a um permanecem finitos.

Na figura 2.5.2 é feita a mesma representação para um sistema com $r=1$. Neste caso é prevista a gelificação de sequências quando a conversão de grupos epóxido for aproximadamente de 0.92. Neste sistema a gelificação de massas moleculares ocorre para conversão próxima de 0.36 em grupos epóxido.

Na figura 2.5.3 está representado o comprimento médio em peso de tamanhos de sequências de unidades de TGDDM para três valores diferentes da razão r . Note-se que para $r=2$ não é prevista a ocorrência de gelificação de sequências, embora para massas moleculares exista gelificação com conversão de grupos epóxido próxima de 0.51. Na figura 2.5.4 é feita a mesma representação mas para o comprimento médio em número do tamanho de sequências. Neste caso não se verifica a divergência dos momentos envolvidos no seu cálculo.

2.6 RESUMO E CONCLUSÕES GERAIS

Neste capítulo foram descritos os princípios matemáticos gerais que permitem obter a distribuição de tamanhos de sequências de um processo genérico de polimerização. O tratamento apresentado é em tudo análogo ao descrito no primeiro capítulo para o cálculo de distribuições de graus de polimerização de um processo irreversível. Este facto não é de

estranhar porque sob o ponto de vista matemático, as sequências formadas num polímero são subconjuntos da sua distribuição de graus de polimerização. O tratamento numérico do cálculo das distribuições de tamanhos de sequências é também um ponto fundamental porque os procedimentos analíticos são inviáveis para polimerizações com esquemas cinéticos complexos, ou em reactores abertos e semi-fechados. A informação relevante nesta formulação continua a ser o conjunto dos coeficientes estequiométricos dos diversos grupos reactivos nas reacções do esquema cinético de polimerização. A designação de “método estequiométrico” continua portanto a ser apropriada.

O tratamento apresentado foi depois aplicado ao estudo da distribuição de tamanhos de sequências de três sistemas particulares de polimerização. Em primeiro lugar foi analisado o caso da produção de poliuretanos segmentados lineares para igual reactividade de grupos hidroxilo, tendo também sido estudada a possibilidade de ocorrência de efeitos de substituição. Nestes casos, e no exemplo genérico não linear também analisado, foi possível a obtenção de soluções analíticas ou semi-analíticas para o problema. As previsões produzidas foram comparadas com valores experimentais de distribuições de sequências de poliuretanos segmentados produzidos em massa e solução. No caso homogéneo é obtida razoável representação experimental destes sistemas, enquanto que para sistemas não homogéneos se observa uma maior discrepância, possivelmente relacionada com o problema do equilíbrio de fases (ver Dias *et al.*, 1992 e Barreiro *et al.*, 1994).

A distribuição de sequências de uma poliadição aniónica linear foi outro exemplo de aplicação escolhido. Com este caso simples foi demonstrado como o método estequiométrico pode ser usado na previsão de distribuições de sequências, sem ter de considerar as hipóteses simplificativas associadas aos tratamentos clássicos (hipótese das cadeias longas, por exemplo).

A maior inovação introduzida com o cálculo de distribuições de sequências pelo método estequiométrico foi a possibilidade de tratamento de sistemas não lineares. O caso da cura de um tetraepóxido com diamina primária foi usado para ilustrar este facto. Foi prevista a ocorrência de gelificação de sequências, o que corresponde à formação de sequências de unidades de tamanho macroscópico. Esta gelificação ocorre posteriormente à de massas moleculares, como seria de esperar.

2.7 LISTA DE SÍMBOLOS

\mathbf{a}	Vector do número de grupos terminais.
\mathbf{a}'	Vector auxiliar do número de grupos terminais definido na equações (2.2.8).
A_i	Concentração molar de grupos reactivos A_i .

a_i	Número de grupos reactivos do tipo A_i .
A_{kX_N}	Concentração de grupos reactivos A_k directamente ligados a motivos do tipo X_N , os quais não fazem parte do tipo de sequências considerada.
B_j	Concentração total de grupos reactivos A_j directamente ligados a motivos que não fazem parte do tipo de sequência considerada (equação (2.2.14)).
C_1	Razão de reactividade entre a homopropagação e propagação cruzada de um monómero. No caso do estireno: $C_1 = k_{p11}/k_{p12} = k_{pSS}/k_{pSM}$.
C_2	Razão de reactividade entre a homopropagação e propagação cruzada de um monómero. No caso do metacrilato de metilo: $C_2 = k_{p22}/k_{p21} = k_{pMM}/k_{pMS}$.
C_{23}	Reactividade relativa entre os grupos hidroxilo do extensor de cadeia e do diol de cadeia longa nas reacções com os grupos isocianato.
C_{43}	Reactividade relativa entre os grupos hidroxilo do extensor de cadeia convertido e do diol de cadeia longa nas reacções com os grupos isocianato.
$f, g \text{ e } h$	Funcionalidades de unidades repetitivas.
$H(m)$	Função auxiliar definida pela equação (2.3.60).
H_1	Função auxiliar definida pela equação (2.3.61).
k_i^*	Constante cinética aparente da reacção do grupo reactivo A_i sem formação de ligação intermolecular.
k_{ij}	Constante cinética aparente da reacção bimolecular entre A_i e A_j com formação de ligação intermolecular.
k_{iM}	Constante cinética aparente de iniciação do metacrilato de metilo.
k_{iS}	Constante cinética aparente de iniciação do estireno.
k_{MM}	Constante cinética aparente de homopropagação do metacrilato de metilo.
k_{MS}	Constante cinética aparente de propagação cruzada de anião do metacrilato de metilo com estireno.
k_{pij}	Constante cinética genérica de propagação entre ião do monómero M_i e unidade de monómero M_j .
k_{SM}	Constante cinética aparente de propagação cruzada entre anião do estireno e metacrilato de metilo.
k_{SS}	Constante cinética aparente de homopropagação do estireno.
M_{A_i}	Massa molecular do grupo reactivo A_i .
M_i	Concentração molar de monómero M_i .
M_{V_j}	Massa molecular do grupo de ligação V_j .
M_{X_m}	Massa molecular da unidade repetitiva X_m .
\overline{M}_n	Massa molecular média em número.
\overline{M}_w	Massa molecular média em peso.
\overline{M}_z	Massa molecular média "z".
N_A	Número total de tipos diferentes de grupos reactivos que é possível distinguir.

\mathbf{n}_A	Vector de ordens de um momento relativamente a cada tipo grupos reactivos.
N_S	Número de motivos repetitivos pertencentes ao subconjunto de motivos que faz parte das sequências escolhidas.
N_V	Número total de tipos diferentes de grupos de ligação que é possível distinguir.
\mathbf{n}_V	Vector de ordens de um momento relativamente a cada tipo grupos de ligação.
N_X	Número total de tipos diferentes de unidades repetitivas que é possível distinguir.
\mathbf{n}_X	Vector de ordens de um momento relativamente a cada tipo grupos repetitivos.
p_2'	Conversão auxiliar de grupos reactivos definida nas equações (2.3.70) e (2.3.71).
p_i	Conversão de grupos reactivos A_i .
p_{ij}	Probabilidade instantânea de propagação entre radical do monómero M_i e unidade de monómero M_j .
Q	Caudal.
\mathbf{q}	Vector identificativo do tipo de sequências escolhido. Contém as ordens dos N_S motivos escolhidos ($N_S = 1, N_X$) para fazer parte da sequência ($\mathbf{q} = [q_1, q_2, \dots, q_{N_S}]$).
r	Razão molar inicial entre hidrogénios activos e grupos epóxido no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.
\bar{R}_j	Transformada discreta da velocidade de formação por reacção química das espécies j .
$\bar{R}_S(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da velocidade de formação das sequências $S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$.
r_2	Razão molar inicial entre hidroxilos do extensor de cadeia e grupos isocianato na formação de um poliuretano segmentado (equação (2.3.23)).
r_3	Razão molar inicial entre hidroxilos do diol de cadeia longa e grupos isocianato na formação de um poliuretano segmentado (equação (2.3.24)).
R_{ij}	Velocidade de propagação entre radical do monómero M_i e unidade de monómero M_j .
R_j	Velocidade de formação por reacção química das espécies j .
R_{V_L}	Variação do volume de reacção devido a reacção química.
S_i^k	Sensibilidades auxiliares definidas pela equação (2.2.29).
$S(\mathbf{q}, \mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$	Concentração molar das moléculas de polímero (distribuição de sequências) de que fazem parte apenas as unidades repetitivas \mathbf{x} pertencentes ao vector \mathbf{q} , \mathbf{a} grupos reactivos e \mathbf{v} grupos de ligação.
$\bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de sequências do tipo identificado pelo vector \mathbf{q} .
S_{kl}	Jacobiano definido pela equação (2.2.28).
t	Tempo de reacção.
\mathbf{v}	Vector do número de grupos de ligação.
\mathbf{v}'	Vector auxiliar do número de grupos de ligação definido na equações (2.2.8).

V_j	Concentração molar de grupos de ligação V_j .
v_j	Número de grupos de ligação do tipo V_j .
V_L	Volume de reacção.
\mathbf{x}	Vector do número de unidades repetitivas.
\mathbf{x}'	Vector auxiliar do número de unidades repetitivas definido pela equação (2.2.8).
$(\bar{x}_{qX_i})_n$	Tamanho médio em número relativamente aos motivos do tipo X_i das sequências do tipo identificado pelo vector \mathbf{q} (equação 2.2.6)).
$(\bar{x}_{qX_i})_w$	Tamanho médio em peso relativamente aos motivos do tipo X_i das sequências do tipo identificado pelo vector \mathbf{q} (equação (2.2.7)).
X_m	Concentração molar de unidades repetitivas X_m .
x_m	Número de unidades repetitivas do tipo X_m .
Símbolos Gregos	
α	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector \mathbf{a} do número de grupos reactivos pertencentes às espécies de polímero.
α_i	Componente de ordem i do vector α .
η_i^*	Variação do volume de reacção por mole de grupo de referência numa reacção de A_i sem formação de ligação intermolecular.
η_{ij}	Variação do volume de reacção por mole de grupo de referência numa reacção entre A_i e A_j com formação de ligação intermolecular..
φ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector \mathbf{v} do número de grupos de ligação pertencentes às espécies de polímero.
φ_j	Componente de ordem j do vector φ .
$\lambda_q(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_X, \mathbf{n}_V)$	Momento genérico da distribuição de sequências (do tipo identificado pelo vector \mathbf{q}) em número de moléculas, com a ordem relativa ao número de grupos reactivos, motivos repetitivos e grupos de ligação dada pelos vectores \mathbf{n}_A , \mathbf{n}_X e \mathbf{n}_V , respectivamente.
$\lambda_{qA_i \dots X_j \dots V_k}$	Momento genérico da distribuição de sequências (do tipo identificado pelo vector \mathbf{q}) em número de moléculas, relativamente ao número grupos reactivos A_i, \dots , motivos repetitivos X_j, \dots e grupos de ligação V_j, \dots .
Λ_{qi}	Derivada parcial de $\bar{S}(\mathbf{q}, \alpha, \xi, \varphi)$ em relação a $\log \alpha_i$.
V_i^*	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ik}^* .
v_{ik}^*	Variação do número de grupos reactivos A_k na unidade a que pertence A_i quando este reage sem formação de ligação intermolecular.
\bar{V}_i^*	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos v_{ik}^* : $\bar{V}_i^* = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ik}^*}$

\bar{V}_{ij}	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos v_{ijk} :
	$\bar{V}_{ij} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ijk}}$
v_{ij}	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ijk} .
v_{ijk}	Variação do número de grupos reactivos A_k na unidade a que pertence A_i quando este reage com A_j através de uma ligação com formação de ligação intermolecular.
τ	Tempo de passagem.
$\bar{\omega}_{ij}$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos ω_{ijk} :
	$\bar{\omega}_{ij} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{ijk}}$
ω_{ij}	Vector de coeficientes estequiométricos ω_{ijk} .
ω_{ijk}	Variação global do número de grupos reactivos A_k aquando da reacção de A_i com A_j para formação de ligação intermolecular.
ξ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de grau de polimerização, associado com o vector x do número de unidades repetitivas pertencentes às espécies de polímero.
ξ_m	Componente de ordem m do vector ξ .
Índices inferiores	
0	Inicial.
F	Entrada.
Índices superiores	
$\bar{}$	Transformada discreta
Abreviaturas	
1	Designação genérica para vector com todas componentes iguais a um.
1_{N_A}	Vector de N_A componentes iguais a um.
1_{N_V}	Vector de N_V componentes iguais a um.
1_{N_X}	Vector de N_X componentes iguais a um.
A_i	Designação genérica para grupo reactivo do tipo i ($i = 1, N_A$)
ME	Método estequiométrico.
M_i	Designação genérica para unidade de monómero do tipo i .
M_i^*	Designação genérica para unidade de monómero activada do tipo i .
MDI	4,4'-difenilmetano-diisocianato.
$S(q, a, x, v)$	Designação genérica para as moléculas de polímero (sequências) de que fazem parte apenas as unidades repetitivas x pertencentes ao vector q , a grupos reactivos e v grupos de ligação.
V_j	Designação genérica para o grupo de ligação j ($j = 1, N_V$)
X_m	Designação genérica para unidade repetitiva do tipo m . ($m = 1, N_X$)
X_{qm}	Designação genérica para unidade repetitiva m cuja ordem pertence ao vector $q = [q_1, q_2, \dots, N_S]$.

2.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barreiro, M. F., Dias, R. C. S., Costa, M. R. N., 1994, Experimental Determination of Sequence Length Distribution of Hard Segments in Polyester-Polyurethanes, *Macromolecules*, **27**, 7650-7653.
- Bywater, S., 1976, Anionic polymerizations of olefins, C.H. Bamford, C.F.H. Tipper (Eds.) "Comprehensive Chemical Kinetics-Non radical polymerization", **15**, Elsevier.
- Chapman, T. M., 1989, Models for polyurethane hydrolysis under moderately acidic conditions: a comparative study of hydrolysis rates of urethanes, ureas, and amides, **27**, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Eds*, 1993-2005.
- Cooper, S. L., Tobolsky, A. V., 1966, Properties of linear elastomeric polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837-1844.
- Costa, M. R. N., Dias, R. C. S., 1993, A general mathematical treatment of irreversible polymerizations, International Chemical Engineering Conference-Chempor'93, 113-120.
- Dias, R. S., Barreiro, M. F., Costa, M.R.N., 1992, Prediction and experimental determination of sequence length distributions of segmented polyester-polyurethanes., K. H. Reichert, H. U. Moritz (Eds.) "4th International Workshop on Polymer Reaction Engineering", DEHEMA Monographs, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **127**, 199-206.
- Elias, H. G., 1977, "Macromolecules - Synthesis and Materials", **2**, Plenum, New York.
- Johnson, A. F., O'Driscoll, K. F., 1984, Monte Carlo simulation of sequence distributions in step growth copolymerizations, *Eur. Polym. J.*, **20**, 979-983.
- Lopez-Serrano, F., Castro, J. M., Macosko, C. W., Tirrel, M., 1980, Recursive approach to copolymerization statistics, *Polymer*, **21**, 263-273
- Miller, J. A., Speckhard, T. A., Cooper, S. L., 1986, Monte Carlo simulation study of the polymerization of polyurethane block copolymers. 2. Modeling of premature phase separation during reaction using the two-phase ideal reaction model, *Macromolecules*, **19**, 1568-1574.
- Miller, J. A., Speckhard, T. A., Homan, J. G., Cooper, S. L., 1987, Monte Carlo simulation study of the polymerization of polyurethane block copolymers. 3. Modeling of premature phase separation during reaction and differing reactivities of the chain extender and polyol using the simple sinking poll model, *Polymer*, **28**, 758-776.

Peebles, L. H., 1974, *Macromolecules*, **7**, 872.

Peebles, L. H., 1976, Hard block length distribution in segmented block copolymers, *Macromolecules*, **9**, 58-61.

Saunders, J. H., Dobinson, F., 1976, The Kinetics of Polycondensation Reactions, C.H. Bamford, C.F.H. Tipper (Eds.) "Comprehensive Chemical Kinetics-Non radical polymerization", **15**, Elsevier.

Speckhard, T. A., Homan, J. G., Miller, J. A., Cooper, S. L., 1987, Monte Carlo simulation study of the polymerization of polyurethane block copolymers: 4. Modelling of experimental data, *Polymer*, **28**, 768-776.

Speckhard, T. A., Miller, J. A., Cooper, S. L., 1986, Monte Carlo simulation study of the polymerization of polyurethane block copolymers. 1. Natural compositional heterogeneity under ideal polymerization conditions, *Macromolecules*, **19**, 1558-1567.

CAPÍTULO 3

Poliuretanos e Poliureias Não Lineares

3.1 INTRODUÇÃO

A reacção fundamental de adição dos diisocianatos com álcoois para produção de polímeros foi descoberta em 1937 por Otto Bayer e colaboradores nos laboratórios de Leverkusen da German I. G. Farben Industrie. Nessa altura foi assinalado que dos poliuretanos assim produzidos resultavam fibras com excelentes qualidades e com aplicações em vastos domínios como na indústria aeronáutica, isolamento térmico e acústico, materiais de construção, indústria do calçado, etc. Estes novos materiais apresentavam-se também como uma possibilidade de substituição do Nylon 6,6 (descoberto por Carothers na Du Pont) no fabrico de fibras para pneus, e outros materiais importantes para a Alemanha no seu esforço industrial durante a segunda guerra mundial.

Apesar disso, só em 1954 surgiram as espumas flexíveis de poliéster-poliuretano como o primeiro produto comercial da indústria dos poliuretanos. O retardamento verificado nesta indústria deveu-se ao facto de só por esta altura ficaram comercialmente disponíveis os monómeros poliisocianatos, especialmente o tolueno diisocianato (TDI). A produção de espumas deste tipo foi mais tarde estendida ao caso dos polímeros do tipo poliéter-poliuretano.

A disponibilidade de agentes de expansão e do 4,4'-difenílmetano-diisocianato (MDI) a preços atractivos originou um grande desenvolvimento da indústria das espumas rígidas e mais tarde semi-rígidas de poliéster-poliuretano e poliéter-poliuretano. Nos anos sessenta verificou-se um franco progresso na investigação destes materiais que tinham como principal campo de aplicação a indústria automóvel. O aparecimento dos poliuretanos termoplásticos permitiu mais tarde utilizar estes produtos em processos de injeção e extrusão. O uso em revestimentos, adesivos, e dos poliisocianatos também como adesivos são mais alguns exemplos de diversas aplicações destes materiais, e consequência da grande diversidade de produtos que se podem formar através de diferentes combinações de monómeros poliisocianato com poliois.

A grande gama de possibilidades na selecção dos poliisocianatos e poliois para formação dos poliuretanos é uma das suas grandes particularidades. Um produto final com um conjunto de propriedades pré-especificadas pode ser concebido e produzido através da correcta selecção dos monómeros de partida. Por exemplo, na produção de poliuretanos segmentados (com aplicações como adesivos ou fibras) são múltiplas as escolhas quanto ao diisocianato, diol de cadeia curta (extensor de cadeia) e diol de cadeia longa.

Apesar da grande variedade de produtos finais que é possível conceber com os poliuretanos, os princípios químicos da sua formação são muito similares e a sua base é a grande reactividade dos grupos isocianato com um vasto conjunto de substratos, nomeadamente

os grupos hidroxilo na formação de um poliuretano, ou grupos amina na formação de uma poliureia. A grande reactividade dos grupos isocianato deve-se ao carácter fortemente electropositivo do seu átomo de carbono, tal como representado nas estruturas de ressonância da figura 3.1.1.

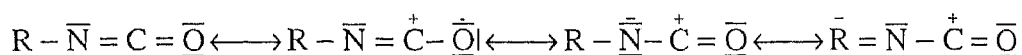


Figura 3.1.1 Estruturas de ressonância dos grupos isocianato.

Como a carga negativa pode também ser deslocalizada para o substituinte R, a própria reactividade dos grupos isocianato em diferentes monómeros é influenciada pela natureza do substituinte. Por esta razão, os isocianatos com substituintes aromáticos são muito mais reactivos do que os alifáticos.

A reacção mais importante dos grupos isocianato é a formação de derivados do ácido carbâmico através da adição de compostos contendo um átomo de hidrogénio, conforme representado na figura 3.1.2.

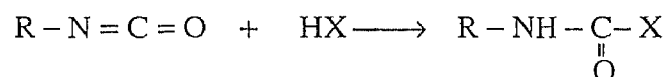


Figura 3.1.2 Adição de um composto contendo um átomo de hidrogénio a um grupo isocianato.

Quanto maior for o carácter ácido do composto HX, mais facilmente ocorre a reacção anterior a baixas temperaturas. A temperaturas elevadas, (superiores a 200 °C) ocorre a regeneração dos reagentes desta reacção, o que indica a possibilidade de ocorrência de equilíbrio químico.

A reacção 3.1.2 pode ser fortemente influenciada pela presença de catalisadores. Compostos ácidos retardam a reacção, enquanto as bases, especialmente aminas terciárias, a aceleram. Compostos organometálicos derivados do estanho, zinco e ferro podem funcionar também como aceleradores da reacção entre os grupos isocianato e átomos ácidos de hidrogénio.

Compostos contendo o grupo OH formam o conjunto mais importante de reagentes com possibilidade de combinação com os grupos isocianato. Desta reacção resulta a formação de um éster do ácido carbâmico, conforme representado na figura 3.1.3.

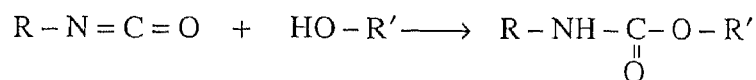


Figura 3.1.3 Adição de um composto contendo um grupo hidroxilo a um grupo isocianato com formação de um grupo uretano.

O grupo $-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-$ é vulgarmente conhecido por grupo uretano e dele resulta a designação geralmente usada na química dos poliuretanos, ou seja, da reacção de poliisocianatos (diisocianatos, triisocianatos, etc) com poliois (diois, triois, etc) resulta a formação de poliuretanos. Álcoois primários, secundários e fenóis apresentam reactividades decrescentes com os grupos isocianato.

Do carácter muito mais nucleofílico das aminas primárias e secundárias deriva a grande reactividade destes compostos com os grupos isocianato, conforme representado na figura 3.1.4:

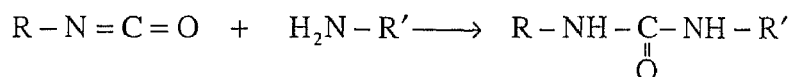


Figura 3.1.4 Adição de uma amina a um grupo isocianato com formação de um grupo ureia.

Do grupo ureia $-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-$ formado nesta reacção resulta a designação dos compostos resultantes da policondensação de poliisocianatos com poliaminas: poliureias.

A terceira reacção fundamental na química dos isocianatos é a sua reacção com a água. Este processo desempenha um papel crítico na produção de espumas de poliuretano (devido à libertação de dióxido de carbono) e pode ser representado de acordo com a figura 3.1.5:

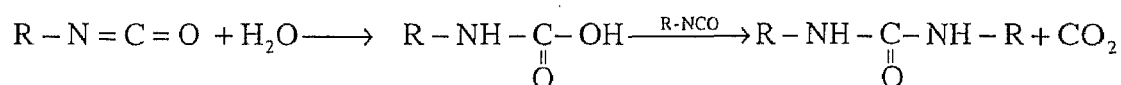


Figura 3.1.5 Reacção entre isocianato e água com formação de ácido carbámico e consequente libertação de dióxido de carbono.

O primeiro produto resultante da reacção de um grupo isocianato com água é o ácido carbámico. Este composto, devido à sua instabilidade química, liberta imediatamente dióxido de carbono e transforma-se numa amina que reage outro grupo isocianato para formar uma ureia simétrica. Resumidamente, este processo pode ser representado conforme a figura 3.1.6.

A reacção de trimerização dos isocianatos é de importância técnica devido à estabilidade do anel isocianurato formado, conforme representado na figura 3.1.9. Esta reacção é particularmente importante na presença de bases fortes como catalisadores da reacção de formação de poliuretanos. O mecanismo desta reacção pode envolver o ataque dos grupos isocianato sobre uma ligação alofanato com libertação do polímero de uma molécula terminada por grupos hidroxilo de tamanho variável. Ou seja, ao processo de formação de isocianuratos pode estar associada a reversibilidade da formação de polímero.

Os mecanismos cinéticos anteriormente apresentados constituem o conjunto mais importante de reacções que podem ocorrer nos processos de formação de poliuretanos ou poliureias, nomeadamente no que diz respeito às reacções laterais susceptíveis de causar a ramificação do polímero e consequentemente alterar as suas propriedades.

Apesar de há muito tempo ser reconhecido que as reacções laterais, causadoras de ramificação, são de grande importância na modificação das propriedades dos poliuretanos e poliureias, muito poucos estudos existem acerca do seu efeito na estrutura ramificada do polímero. A análise quantitativa geral da rede ramificada dos poliuretanos e poliureias através da teoria dos processos ramificados foi estabelecida por Dusek *et al.* (1990). As previsões obtidas neste estudo são rigorosamente válidas apenas no estado de equilíbrio químico, que é a descrição apropriada destes sistemas para temperaturas elevadas, dada a reversibilidade das reacções de formação de alofanatos e biuretos.

As previsões do método estequiométrico são válidas apenas para processos irreversíveis. Desta forma, as previsões obtidas por este método para a quantificação da influência das reacções laterais na estrutura ramificada dos poliuretanos e poliureias são rigorosas apenas em condições em que se possam considerar irreversíveis todos os processos do mecanismo cinético considerado, nomeadamente as reacções de formação de alofanatos e biuretos. Sendo assim, um dos principais objectivos da análise feita neste capítulo é precisamente o estabelecimento da comparação entre as previsões do modelo de equilíbrio com as do modelo irreversível, obtidas através da aplicação do método estequiométrico. Esta comparação poderá ser particularmente útil na discussão das condições de reversibilidade destes processos (temperatura de operação, presença de catalisadores, etc).

Neste trabalho, os processos de formação de alofanatos e biuretos serão numa primeira fase considerados separadamente, de modo a que se obtenha uma análise quantitativa da influência de cada um destes efeitos. Primeiro, será considerado o caso da produção de poliuretanos segmentados considerando como processo de ramificação apenas a reacção de formação de alofanatos. Este é o processo fundamental se considerarmos que no meio

reaccional não existe qualquer vestígio de humidade. Posteriormente, é analisado o processo de formação de uma poliureia ramificada a partir unicamente da policondensação homogénea de um poliisocianato com água. Como se verá, por este processo é possível a formação de polímeros altamente ramificados e mesmo a ocorrência de gelificação. A análise separada destes dois casos poderá ser de especial utilidade na concepção e análise de procedimentos experimentais para a determinação de dados cinéticos das reacções secundárias dos grupos isocianato. Deve também referir-se que a análise feita em cada um dos casos é suficientemente genérica para que as previsões apresentadas sejam válidas para outros sistemas de polimerização com o mesmo esquema cinético considerado.

Numa perspectiva mais industrial será depois considerado, numa análise sucinta, o caso da produção de poliuretanos segmentados com formação de alofanatos e presença de água em simultâneo. Com este exemplo é demonstrada a capacidade do método estequiométrico no tratamento de sistemas de polimerização com esquemas cinéticos complexos e na presença de efeitos de substituição.

O caso tecnicamente relevante da produção de poliisocianatos pela policondensação de um diisocianato com dois políeis em reactor semi-fechado é também analisado pelo método estequiométrico. Este é um caso típico em que é vantajoso o uso do método estequiométrico e nomeadamente da sua componente numérica quando se pretende uma descrição rigorosa dos sistemas de polimerização não lineares.

Por ser também um caso tecnicamente importante, este capítulo inicia-se com a análise simples da produção de poliéster-poliuretanos (ou poliéter-poliuretanos) segmentados lineares. Uma análise bastante detalhada dos reactores de polimerização para poliéster-poliuretano pode ser encontrada em Bordado (1989). Este exemplo serve para demonstrar como o método estequiométrico pode ser usado no tratamento de polimerizações que se iniciam já com a presença de pré-polímeros. Pode assim quantificar-se a influência da distribuição de massas moleculares do pré-polímero (poliéster ou poliéter) na distribuição final de massas moleculares de um poliéster-poliuretano (ou poliéter-poliuretano).

3.2 DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS MOLECULARES NOS POLIURETANOS SEGMENTADOS LINEARES

Industrialmente, a produção de poliuretanos segmentados resulta da policondensação de um diisocianato com um pré - polímero terminado por grupos hidroxilo e ainda um diol curto que funciona como extensor de cadeia. Exemplos de diisocianatos usados nestes processos são o 4,4'-difenilmetano-diisocianato abreviadamente conhecido como MDI e o tolueno diisocianato

(TDI). O 1,6-hexanodiol e o 1,4-butanodiol são dióis curtos vulgarmente usados como extensores de cadeia. Como pré-polímero terminado por grupos hidroxilo podem usar-se poliésteres ou poliéteres. Por exemplo, um pré-polímero poliéster-diol pode ser obtido a partir da policondensação de um ácido carboxílico (ácido adípico, por exemplo) com um diol de cadeia curta (hexanodiol, por exemplo). Se esta reacção for conduzida até conversão total de grupos ácido, resulta a formação de um poliéster terminado por grupos hidroxilo. É o caso do polímero resultante da policondensação do ácido adípico com 1,6-hexanodiol: $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6[\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_6]_{x-1}-\text{OH}$ (poliadipato de hexametileno). Como é natural, o pré-polímero apresenta a sua própria distribuição de graus de polimerização. O principal objectivo da análise que aqui será apresentada é prever a influência da distribuição interna de graus de polimerização do pré-polímero na distribuição de massas moleculares do poliuretano segmentado. Esta previsão pode ser de particular utilidade por exemplo na simulação do cromatograma de um poliuretano segmentado linear.

Com esta análise, ficará também demonstrada a generalidade do método estequiométrico no tratamento de processos de polimerização, nomeadamente quando a polimerização se inicia com uma parte dos reagentes já pré-polimerizada. No caso aqui apresentado é possível chegar a uma solução analítica para o problema. Noutros casos será necessário recorrer ao tratamento numérico através do programa de computador desenvolvido.

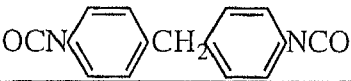
Na tabela 3.2.1 estão representados exemplos de monómeros usados correntemente na produção deste tipo de poliuretanos. É também apresentada a forma simbólica de os designar de acordo com o método estequiométrico. Nas unidades de pré-polímero poliéster-diol ou poliéter-diol, a distribuição interna de graus de polimerização é aqui simbolicamente traduzida pelo grau de polimerização x_{31} relativamente a uma unidade interna designada por $\mathbf{X}_{31}\mathbf{X}_{32}$. Esta unidade interna é composta pelos motivos repetitivos referentes ao ácido carboxílico e diol dos quais resultou a formação do poliéster-diol. Para o caso anteriormente referido do poliéster-diol com a estrutura $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6[\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_6]_{x-1}-\text{OH}$, \mathbf{X}_{31} representa o motivo repetitivo proveniente do hexanodiol, ou seja $\mathbf{X}_{31} = -(\text{CH}_2)_6-$. Por outro lado, \mathbf{X}_{32} representa o motivo repetitivo proveniente do ácido adípico, ou seja $\mathbf{X}_{32} = -\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}-$.

Na tabela 3.2.2 estão representados os grupos reactivos que serão considerados na descrição da distribuição de massas moleculares nos poliuretanos segmentados. Mais uma vez, é feita a distinção entre os grupos hidroxilo do extensor de cadeia (\mathbf{A}_2) e do diol de cadeia longa (\mathbf{A}_3) por poderem apresentar reactividades diferentes.

Na tabela 3.2.3 representam-se as reacções entre os grupos reactivos considerados e a transformada discreta dos coeficientes estequiométricos de cada reacção química. Os

coeficientes estequiométricos podem ser agrupados na forma matricial de acordo com as equações (3.2.1) e (3.2.2)

Tabela 3.2.1 Monómeros correntemente utilizados na produção industrial de poliuretanos segmentados.

Monómero	Exemplo	Designação
Diisocianato	MDI 	X_1
Extensor de cadeia	1,6-hexanodiol $OH - (CH_2)_6 - OH$	X_2
Diol de cadeia longa	Poliéster-diols ou Poliéter-diols $OH - (X_{31}X_{32})_{x_{31}-1} X_{31} - OH$	X_3

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 1/\alpha_1 & 1/\alpha_1 \\ 1/\alpha_2 & 0 & 0 \\ 1/\alpha_3 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.2.1)$$

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\alpha_1\alpha_2} & \frac{1}{\alpha_1\alpha_3} \\ \frac{1}{\alpha_1\alpha_2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\alpha_1\alpha_3} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.2.2)$$

A obtenção da distribuição de massas moleculares deste sistema num reactor ideal passa primeiro pela resolução da equação de balanço da respectiva transformada discreta, dada pela equação (3.2.3).

$$\begin{aligned} \bar{R}_p = & \left(k_{12} \frac{1}{\alpha_1\alpha_2} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \frac{1}{\alpha_1\alpha_3} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} \right) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \\ & - A_1 \left(k_{12} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} \right) - (k_{12}A_2 + k_{13}A_3) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Tabela 3.2.2 Grupos reactivos considerados na formação de poliuretanos segmentados lineares.

Grupo reactivo	Estrutura química	Designação
Grupo isocianato	--NCO	A_1
Grupo hidroxilo do extensor de cadeia	--OH	A_2
Grupo hidroxilo do diol de cadeia longa	--OH	A_3

Tabela 3.2.3 Grupos reactivos considerados na formação de poliuretanos segmentados lineares.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Grupo isocianato com hidroxilo do extensor de cadeia	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_{12}} V_{12}$	$\bar{V}_{12} = 1/\alpha_1$ $\bar{V}_{21} = 1/\alpha_2$
Grupo isocianato com hidroxilo do diol de cadeia longa	$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_{13}} V_{13}$	$\bar{V}_{13} = 1/\alpha_1$ $\bar{V}_{31} = 1/\alpha_3$

Como já foi referido, a estrutura do pré-polímero pode ser simbolicamente representada por $A_3(X_{31}X_{32})_{x_{31}-1}X_{31}A_3$, em que X_{31} e X_{32} representam os motivos repetitivos provenientes do diol e ácido a partir dos quais se sintetizou o pré-polímero e A_3 representa os seus grupos terminais hidroxilo. A esta representação está inerente a hipótese da conversão total de grupos carboxilo. A distribuição final de graus de polimerização do pré-polímero é do tipo Schulz-Flory, ou seja:

$$P_{X_3}(2, x_{31}) = \frac{(1 - r_{PE})^2}{M_{X_{31}} + r_{PE}(M_{X_{32}} - 2M_{SP})} r_{PE}^{x_{31}-1} \quad (3.2.4)$$

Nesta equação, $P_{x_3}(2, x_{31})$ representa a concentração molar de pré-polímero com dois grupos terminais hidroxilo e x_{31} motivos repetitivos \mathbf{X}_{31} sendo $r_{PE} = \frac{X_{32}}{X_{31}} < 1$ a razão molar inicial ácido carboxílico para diol. $M_{x_{31}}$, $M_{x_{32}}$ e M_{SP} representam as massas moleculares do diol, ácido carboxílico e subproduto (água para a formação de um poliéster), respectivamente. Note-se que não é necessário fazer a contagem dos motivos repetitivos do tipo \mathbf{X}_{32} porque o seu número é sempre dado por $x_{31} - 1$.

A transformada discreta da distribuição (3.2.4) é:

$$\bar{P}_{x_3}(\alpha_2, \xi_{31}) = \frac{(1 - r_{PE})^2}{M_{x_{31}} + r_{PE}(M_{x_{32}} - M_{SP})} \frac{\xi_{31}}{1 - r_{PE}\xi_{31}} \alpha_2^2 \quad (3.2.5)$$

A distribuição em termos da fracção molar de moléculas com determinado grau de polimerização é dada por:

$$\Omega_{x_3}(x_{31}) = (1 - r_{PE})r_{PE}^{x_{31}-1} \quad (3.2.6)$$

Sendo a respectiva transformada discreta:

$$\bar{\Omega}_{x_3}(\xi_{31}) = \frac{(1 - r_{PE})\xi_{31}}{1 - r_{PE}\xi_{31}} \quad (3.2.7)$$

A massa molecular média em número final do pré-polímero é dada pelo valor da razão inicial dos monómeros e das respectivas massas moleculares:

$$\bar{M}_{x_3} = \frac{M_{x_{31}} + r_{PE}(M_{x_{32}} - 2M_{SP})}{1 - r_{PE}} \quad (3.2.8)$$

Em reactor fechado a equação de velocidade (3.2.3) transforma-se em:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{P}}{\partial t} = & \left(k_{12} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_3} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} \right) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \\ & - A_1 \left(k_{12} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} \right) - (k_{12} A_2 + k_{13} A_3) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

Esta equação pode como nos casos anteriores ser resolvida pelo método das características. Para isso, é necessário fazer a integração do seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = -k_{12} \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\alpha_1 \alpha_2} - k_{13} \frac{\Lambda_1 \Lambda_3}{\alpha_1 \alpha_3} \quad (3.2.10)$$

$$\frac{d \log \alpha_1}{dt} = k_{12} \left(A_2 - \frac{\Lambda_2}{\alpha_1 \alpha_2} \right) + k_{13} \left(A_3 - \frac{\Lambda_3}{\alpha_1 \alpha_3} \right) \quad (3.2.11)$$

$$\frac{d \log \alpha_2}{dt} = k_{12} \left(A_1 - \frac{\Lambda_1}{\alpha_1 \alpha_2} \right) \quad (3.2.12)$$

$$\frac{d \log \alpha_3}{dt} = k_{13} \left(A_1 - \frac{\Lambda_1}{\alpha_1 \alpha_3} \right) \quad (3.2.13)$$

$$\frac{d\Lambda_1}{dt} = -k_{12} \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\alpha_1 \alpha_2} - k_{13} \frac{\Lambda_1 \Lambda_3}{\alpha_1 \alpha_3} \quad (3.2.14)$$

$$\frac{d\Lambda_2}{dt} = -k_{12} \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\alpha_1 \alpha_2} \quad (3.2.15)$$

$$\frac{d\Lambda_3}{dt} = -k_{13} \frac{\Lambda_1 \Lambda_3}{\alpha_1 \alpha_3} \quad (3.2.16)$$

A concentração de grupos terminais é obtida integrando o respectivo balanço material a cada espécie:

$$\frac{dA_1}{dt} = -(k_{12}A_2 + k_{13}A_3)A_1 \quad (3.2.17)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = -k_{12}A_2A_1 \quad (3.2.18)$$

$$\frac{dA_3}{dt} = -k_{13}A_3A_1 \quad (3.2.19)$$

Sendo a concentração inicial de cada tipo de grupo reactivo dada por:

$$A_1|_{t=0} = A_{10} \quad (3.2.20)$$

$$A_2|_{t=0} = A_{20} \quad (3.2.21)$$

$$A_3|_{t=0} = A_{30} \quad (3.2.22)$$

No instante inicial, o sistema reaccional é uma mistura de diisocianato, pré-polímero e extensor de cadeia. Atendendo à distribuição de graus de polimerização do pré-polímero, a transformada discreta inicial da concentração de espécies poliméricas é a seguinte:

$$\bar{P}_{|t=0} = \bar{P}_0(\alpha_0, \xi) = \frac{w_1}{M_{X_1}} \alpha_{10}^2 \xi_1 + \frac{w_2}{M_{X_2}} \alpha_{20}^2 \xi_2 + \sum_{a_3=0}^{\infty} \sum_{x_{31}=0}^{\infty} \alpha_{30}^{a_3} \xi_{31}^{x_{31}} w_3 P_{X_3}(a_3, x_{31}) \quad (3.2.23)$$

Em que w_1 , w_2 e w_3 representam respectivamente os valores das fracções mássicas de diisocianato, extensor de cadeia e pré-polímero presentes no sistema.

Existe no entanto uma relação entre a fracção mássica de pré-polímero e a respectiva concentração molar de grupos terminais que é dada por (caso linear):

$$w_3 = \frac{A_{30}}{2} \frac{M_{X_{31}} + r_{PE}(M_{X_{32}} - 2M_{SP})}{1 - r_{PE}} \quad (3.2.24)$$

A equação (3.2.23) pode portanto ser rescrita da seguinte forma:

$$\frac{\bar{P}_0(\alpha_0, \xi)}{X_1} = \alpha_{10}^2 \xi_1 + r_2 \alpha_{20}^2 \xi_2 + r_3 \alpha_{30}^2 \bar{\Omega}_{X_3} \quad (3.2.25)$$

Em que r_2 e r_3 representam respectivamente as razões molares iniciais entre grupos hidroxilo do extensor de cadeia e do pré-polímero e grupo isocianato:

$$r_2 = \frac{A_{20}}{A_{10}} \quad (3.2.26)$$

$$r_3 = \frac{A_{30}}{A_{10}} \quad (3.2.27)$$

Como habitualmente, de modo a que as características passem por um valor de α previamente especificado para tempo t , é necessário determinar o vector de partida α_0 , sendo portanto as condições iniciais para as características:

$$\alpha_1(0) = \alpha_{10} \quad (3.2.28)$$

$$\alpha_2(0) = \alpha_{20} \quad (3.2.29)$$

$$\alpha_3(0) = \alpha_{30} \quad (3.2.30)$$

$$\Lambda_{10} = \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \right|_{t=0} = A_{10} \alpha_{10}^2 \xi_1 \quad (3.2.31)$$

$$\Lambda_{20} = \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} \right|_{t=0} = A_{20} \alpha_{20}^2 \xi_2 \quad (3.2.32)$$

$$\Lambda_{30} = \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} \right|_{t=0} = A_{30} \alpha_{30}^2 \overline{\Omega}_{X_3} \quad (3.2.33)$$

A integração analítica do sistema de equações diferenciais ordinárias anteriormente definido permite obter um sistema de equações algébricas para as características:

$$(1 - p_1) \alpha_1 = \alpha_{10} - r_2 p_2 \xi_2 \alpha_{20} - r_3 p_3 \overline{\Omega}_{X_3} \alpha_{30} \quad (3.2.34)$$

$$(1 - p_2) \alpha_2 = \alpha_{20} - p_2 \xi_1 \alpha_{10} \quad (3.2.35)$$

$$(1 - p_3) \alpha_3 = \alpha_{30} - p_3 \xi_1 \alpha_{10} \quad (3.2.36)$$

Em que p_1 , p_2 e p_3 representam respectivamente as conversões de grupos terminais isocianato, hidroxilo do extensor de cadeia e hidroxilo do pré-polímero.

A resolução do sistema de equações algébricas anterior permite obter os valores de partida α_0 de modo a chegar a $\alpha(t)$:

$$\alpha_{10} = \frac{(1 - p_1) \alpha_1 + r_2 p_2 (1 - p_2) \xi_2 \alpha_2 + r_3 p_3 (1 - p_3) \overline{\Omega}_{X_3} \alpha_3}{1 - r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \overline{\Omega}_{X_3}} \quad (3.2.37)$$

$$\alpha_{20} = (1 - p_2) \alpha_2 + p_2 \xi_1 \alpha_{10} \quad (3.2.38)$$

$$\alpha_{30} = (1 - p_3) \alpha_3 + p_3 \xi_1 \alpha_{10} \quad (3.2.39)$$

A equação (3.2.10) tem também uma solução analítica e a sua integração permite obter a transformada discreta da distribuição vectorial em número de moléculas:

$$\frac{\bar{P}}{X_1} = \xi_1 \alpha_{10}^2 + r_2 \xi_2 \alpha_{20}^2 + r_3 \overline{\Omega}_{X_3} \alpha_{30}^2 - 2 \xi_1 \alpha_{10} (r_2 \xi_2 \alpha_{20} + r_3 \overline{\Omega}_{X_3} \alpha_{30}) \quad (3.2.40)$$

Substituindo nesta equação os valores do sistema (3.2.37)-(3.2.39) e manipulando algebricamente chega-se ao resultado final dado pela equação (3.2.41). A inspecção dos coeficientes dos parâmetros α nas parcelas dessa equação permite identificar os diferentes tipos de cadeias formadas em função dos seus grupos terminais. Por exemplo, ao termo com α_1^2 correspondem as cadeias terminadas por dois grupos isocianato. Os dois últimos termos representam as moléculas de extensor de cadeia e pré-polímero por converter. Da inversão da transformada discreta (3.2.41) resulta na distribuição de graus de polimerização em número de

moléculas. Na tabela 3.2.4 encontra-se representada a distribuição correspondente à transformada (3.2.41). A variável x_3 representa o número de unidades de pré-polímero presentes na cadeia, independentemente do seu tamanho. Desta forma, quando $x_3 = 0$ não existe pré-polímero na cadeia, de modo que x_{31} é também igual a zero.

$$\begin{aligned} \frac{\bar{P}}{X_1} = & \frac{(1-p_1)^2 \xi_1}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}} \alpha_1^2 + \frac{2r_2 p_2 (1-p_2)(1-p_1) \xi_1 \xi_2}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}} \alpha_1 \alpha_2 \\ & + \frac{2r_3 p_3 (1-p_3)(1-p_1) \bar{\Omega}_{x_3} \xi_1}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}} \alpha_1 \alpha_3 + \frac{r_2^2 p_2^2 (1-p_2)^2 \xi_1 \xi_2^2}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}} \alpha_2^2 + \\ & + \frac{r_3^2 p_3^2 (1-p_3)^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}^2}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}} \alpha_3^2 + \frac{2r_2 r_3 p_2 p_3 (1-p_2)(1-p_3) \xi_1 \xi_2 \bar{\Omega}_{x_3}}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}} \alpha_2 \alpha_3 \\ & + r_2 (1-p_2)^2 \xi_2 \alpha_2^2 + r_3 (1-p_3)^2 \bar{\Omega}_{x_3} \alpha_3^2 \end{aligned} \quad (3.2.41)$$

Para obter a distribuição em número de moléculas quando a policondensação se verifica apenas entre o diisocianato e o pré-polímero, basta fazer $r_2 = 0$ nas expressões anteriores, o que resulta para a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{P}}{X_1} = & \frac{(1-p_1)^2 \xi_1}{1-r_3 p_3^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}} \alpha_1^2 + \frac{2r_3 p_3 (1-p_3)(1-p_1) \bar{\Omega}_{x_3} \xi_1}{1-r_3 p_3^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}} \alpha_1 \alpha_3 + \frac{r_3^2 p_3^2 (1-p_3)^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}^2}{1-r_3 p_3^2 \xi_1 \bar{\Omega}_{x_3}} \alpha_3^2 \\ & + r_3 (1-p_3)^2 \bar{\Omega}_{x_3} \alpha_3^2 \end{aligned} \quad (3.2.42)$$

Na tabela 3.2.5 é apresentada a distribuição de graus de polimerização obtida a partir da inversão da expressão anterior.

Para obter a distribuição em número de moléculas quando o pré-polímero é monodisperso basta fazer na equação (3.2.41) a substituição (3.2.43), resultando (3.2.44):

$$\bar{\Omega}_{x_3}(\xi_{31}) = \xi_3 \quad (3.2.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{P}}{X_1} = & \frac{(1-p_1)^2 \xi_1}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \xi_3} \alpha_1^2 + \frac{2r_2 p_2 (1-p_2)(1-p_1) \xi_1 \xi_2}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \xi_3} \alpha_1 \alpha_2 \\ & + \frac{2r_3 p_3 (1-p_3)(1-p_1) \xi_1 \xi_3}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \xi_3} \alpha_1 \alpha_3 + \frac{r_2^2 p_2^2 (1-p_2)^2 \xi_1 \xi_2^2}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \xi_3} \alpha_2^2 + \\ & + \frac{r_3^2 p_3^2 (1-p_3)^2 \xi_1 \xi_3^2}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \xi_3} \alpha_3^2 + \frac{2r_2 r_3 p_2 p_3 (1-p_2)(1-p_3) \xi_1 \xi_2 \xi_3}{1-r_2 p_2^2 \xi_1 \xi_2 - r_3 p_3^2 \xi_1 \xi_3} \alpha_2 \alpha_3 \\ & + r_2 (1-p_2)^2 \xi_2 \alpha_2^2 + r_3 (1-p_3)^2 \xi_3 \alpha_3^2 \end{aligned} \quad (3.2.44)$$

Tabela 3.2.4 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas num poliuretano segmentado linear.

Grupos terminais e motivos repetitivos	Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas $P(a, x)$
$a = [2, 0, 0]$ $x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 - 1 \geq 0$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1(1-p_1)^2 \binom{x_1-1}{x_2} \binom{x_{31}-1}{x_{31}-x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2} [r_3 p_3^2 (1-r_{PE})]^{x_3} r_{PE}^{x_{31}-x_3}$
$a = [1, 1, 0]$ $x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 \geq 0$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$2 X_1 r_2 p_2 (1-p_1)(1-p_2) \binom{x_1-1}{x_2-1} \binom{x_{31}-1}{x_{31}-x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2-1} [r_3 p_3^2 (1-r_{PE})]^{x_3} r_{PE}^{x_{31}-x_3}$
$a = [1, 0, 1]$ $x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$2 X_1 r_3 p_3 (1-r_{PE})(1-p_1)(1-p_3) \binom{x_1-1}{x_2} \binom{x_{31}-1}{x_{31}-x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2} [r_3 p_3^2 (1-r_{PE})]^{x_3-1} r_{PE}^{x_{31}-x_3}$
$a = [0, 1, 1]$ $x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 + 1 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$2 X_1 r_2 r_3 p_2 p_3 (1-p_2)(1-p_3)(1-r_{PE}) \binom{x_1-1}{x_2-1} \binom{x_{31}-1}{x_{31}-x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2-1} [r_3 p_3^2 (1-r_{PE})]^{x_3-1} r_{PE}^{x_{31}-x_3}$
$a = [0, 2, 0]$ $x_1 = 0, \dots, \infty$ $x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 + 1 \geq 0$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1 r_2 (1-p_2)^2 \binom{x_1-1}{x_3} \binom{x_{31}-1}{x_{31}-x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2-1} [r_3 p_3^2 (1-r_{PE})]^{x_3} r_{PE}^{x_{31}-x_3}$
$a = [0, 0, 2]$ $x_1 = 0, \dots, \infty$ $x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 + 1 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1 r_3 (1-p_3)^2 (1-r_{PE}) \binom{x_1-1}{x_2} \binom{x_{31}-1}{x_{31}-x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2} [r_3 p_3^2 (1-r_{PE})]^{x_3-1} r_{PE}^{x_{31}-x_3}$

Tabela 3.2.5 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas num poliuretano na ausência de extensor de cadeia.

Grupos terminais e motivos repetitivos	Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas $P(a, x)$
$a = [2, 0]$ $x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - 1 \geq 0$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1(1-p_1)^2 \binom{x_{31}-1}{x_{31}-x_3} [r_3 p_3^2 (1-r_{PE})]^{x_3} r_{PE}^{x_{31}-x_3}$
$a = [1, 1]$ $x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$2X_1 r_3 p_3 (1-r_{PE})(1-p_1)(1-p_3) \binom{x_{31}-1}{x_{31}-x_3} [r_3 p_3^2 (1-r_{PE})]^{x_3-1} r_{PE}^{x_{31}-x_3}$
$a = [0, 2]$ $x_1 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 + 1 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1 r_3 (1-p_3)^2 (1-r_{PE}) \binom{x_{31}-1}{x_{31}-x_3} [r_3 p_3^2 (1-r_{PE})]^{x_3-1} r_{PE}^{x_{31}-x_3}$

Mais uma vez, da inversão da transformada (3.2.44) resulta a respectiva distribuição de graus de polimerização, conforme representado na tabela 3.2.6.

Os cálculos anteriores feitos anteriormente para a obtenção da distribuição de graus de polimerização podem ser usados no cálculo da distribuição de massas moleculares. Usando a relação (ver Costa e Dias, 1994 e o primeiro capítulo deste trabalho):

$$\bar{P}_M(\mu) = \sum_{j=0}^{\infty} \mu^{M(P_j)} P_j = \bar{P} \left[\mu^{M_{A_1}}, \dots, \mu^{M_{A_{N_A}}}, \bar{\Omega}_{X_1}(\mu), \dots, \bar{\Omega}_{X_{N_X}}(\mu) \right] \quad (3.2.45)$$

Com:

$$\bar{\Omega}_{X_m}(\mu) = \sum_{j=0}^{\infty} \mu^{M_{X_{mj}}} \Omega_{X_{mj}} \quad (3.2.46)$$

em que $\Omega_{X_{mj}}$ representa a fracção molar da sub-unidade X_{mj} com massa molecular $M_{X_{mj}}$ na unidade repetitiva X_m .

Como nesta reacção de policondensação não existe perda de massa quando dois grupos terminais reagem entre si, é necessário apenas calcular $\Omega_{X_{mj}}$ para cada um dos monómeros.

O diisocianato e o extensor de cadeia são monodispersos, e portanto as transformadas discretas das respectivas distribuições individuais são dadas por (3.2.47) e (3.2.48):

Tabela 3.2.6 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas num poliuretano com monómeros monodispersos.

Grupos terminais e motivos repetitivos	Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas $P(a, x)$
$a = [2, 0, 0]$ $x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = 0, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3 + 1$	$X_1(1-p_1)^2 \binom{x_1-1}{x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2} (r_3 p_3^2)^{x_3}$
$a = [1, 1, 0]$ $x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = 0, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3$	$2 X_1 r_2 p_2 (1-p_1)(1-p_2) \binom{x_1-1}{x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2-1} (r_3 p_3^2)^{x_3}$
$a = [1, 0, 1]$ $x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = 1, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3$	$2 X_1 r_3 p_3 (1-p_1)(1-p_3) \binom{x_1-1}{x_2} (r_2 p_2^2)^{x_2} (r_3 p_3^2)^{x_3-1}$
$a = [0, 1, 1]$ $x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = 1, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3 - 1$	$2 X_1 r_2 r_3 p_2 p_3 (1-p_2)(1-p_3) \binom{x_1-1}{x_2-1} (r_2 p_2^2)^{x_2-1} (r_3 p_3^2)^{x_3-1}$
$a = [0, 2, 0]$ $x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = 0, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3 - 1$	$X_1 r_2 (1-p_2)^2 \binom{x_1-1}{x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2-1} (r_3 p_3^2)^{x_3}$
$a = [0, 0, 2]$ $x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = 1, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3 - 1$	$X_1 r_3 (1-p_3)^2 \binom{x_1-1}{x_2} (r_2 p_2^2)^{x_2} (r_3 p_3^2)^{x_3-1}$

$$\overline{\Omega}_{X_1} = \sum_{j=1}^1 \mu^{M_{X_1}} = \mu^{M_{X_1}} \quad (3.2.47)$$

$$\overline{\Omega}_{X_2} = \sum_{j=1}^1 \mu^{M_{X_2}} = \mu^{M_{X_2}} \quad (3.2.48)$$

Para o pré-polímero, a massa molecular de cada cadeia é dada por:

$$M_{X_{3j}} = M_{X_{31}} + (j-1)(M_{X_{31}} + M_{X_{32}} - 2M_{SP}) \quad (3.2.49)$$

$$j = 1, \dots, \infty$$

Sendo portanto:

$$\overline{\Omega}_{X_3}(\mu) = \sum_{j=1}^{\infty} (1-r_{PE}) r_{PE}^{j-1} \mu^{M_{X_{31}} + (j-1)(M_{X_{31}} + M_{X_{32}} - 2M_{SP})} = \frac{(1-r_{PE})\mu^{M_E}}{1-r_{PE}\mu^{M_R}}$$

$$M_E = M_{X_{31}} \quad (3.2.50)$$

$$M_R = M_{X_{31}} + M_{X_{32}} - 2M_{SP}$$

Da expressão (3.2.45) em conjunto com a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização (3.2.41) resulta a transformada discreta da distribuição de massas moleculares em número de moléculas:

$$\begin{aligned} \frac{\overline{P}(\mu)}{X_1} = & \frac{(1-p_1)^2 \mu^{M_{X_1}} + 2r_2 p_2 (1-p_2)(1-p_1) \mu^{M_{X_1} + M_{X_2}}}{1-r_2 p_2^2 \mu^{M_{X_1} + M_{X_2}} - r_3 p_3^2 \mu^{M_{X_1}} \overline{\Omega}_{X_3}(\mu)} \\ & + \frac{2r_3 p_3 (1-p_3)(1-p_1) \mu^{M_{X_1}} \overline{\Omega}_{X_3}(\mu) + r_2^2 p_2^2 (1-p_2)^2 \mu^{M_{X_1} + 2M_{X_2}}}{1-r_2 p_2^2 \mu^{M_{X_1} + M_{X_2}} - r_3 p_3^2 \mu^{M_{X_1}} \overline{\Omega}_{X_3}(\mu)} \\ & + \frac{r_3^2 p_3^2 (1-p_3)^2 \mu^{M_{X_1}} \overline{\Omega}_{X_3}^2(\mu) + 2r_2 r_3 p_2 p_3 (1-p_2)(1-p_3) \mu^{M_{X_1} + M_{X_2}} \overline{\Omega}_{X_3}(\mu)}{1-r_2 p_2^2 \mu^{M_{X_1} + M_{X_2}} - r_3 p_3^2 \mu^{M_{X_1}} \overline{\Omega}_{X_3}(\mu)} \\ & + r_2 (1-p_2)^2 \mu^{M_{X_2}} + r_3 (1-p_3)^2 \overline{\Omega}_{X_3}(\mu) \end{aligned} \quad (3.2.51)$$

Da inversão desta transformada resulta a distribuição de massas moleculares em número de moléculas conforme representado na tabela 3.2.7.

Os casos particulares da ausência de extensor de cadeia ou dos monómeros serem monodispersos podem como anteriormente ser obtidos a partir da expressão (3.2.51) realizado as operações convenientes. No caso da ausência de extensor de cadeia, a distribuição de massas moleculares do poliuretano (ver tabela 3.2.8) é obtida da inversão da equação (3.2.52). Quando todos os monómeros são monodispersos, basta fazer na equação (3.2.51) a substituição (3.2.53) para que se obtenha a transformada discreta da respectiva distribuição de massas moleculares, dada pela equação (3.2.54). A distribuição de massas moleculares resultante encontra-se representada na tabela 3.2.9.

$$\begin{aligned} \frac{\overline{P}(\mu)}{X_1} = & \frac{(1-p_1)^2 \mu^{M_{X_1}} + 2r_3 p_3 (1-p_3)(1-p_1) \mu^{M_{X_1}} \overline{\Omega}_{X_3}(\mu) + r_3^2 p_3^2 (1-p_3)^2 \mu^{M_{X_1}} \overline{\Omega}_{X_3}^2(\mu)}{1-r_3 p_3^2 \mu^{M_{X_1}} \overline{\Omega}_{X_3}(\mu)} \\ & + r_3 (1-p_3)^2 \overline{\Omega}_{X_3}(\mu) \end{aligned} \quad (3.2.52)$$

$$\overline{\Omega}_{X_3}(\mu) = \mu^{M_{X_3}} \quad (3.2.53)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\bar{P}(\mu)}{X_1} = & \frac{(1-p_1)^2 \mu^{M_{x_1}} + 2r_2 p_2 (1-p_2)(1-p_1) \mu^{M_{x_1}+M_{x_2}}}{1-r_2 p_2^2 \mu^{M_{x_1}+M_{x_2}} - r_3 p_3^2 \mu^{M_{x_1}+M_{x_3}}} \\
& + \frac{2r_3 p_3 (1-p_3)(1-p_1) \mu^{M_{x_1}+M_{x_3}} + r_2^2 p_2^2 (1-p_2)^2 \mu^{M_{x_1}+2M_{x_2}}}{1-r_2 p_2^2 \mu^{M_{x_1}+M_{x_2}} - r_3 p_3^2 \mu^{M_{x_1}+M_{x_3}}} \\
& + \frac{r_3^2 p_3^2 (1-p_3)^2 \mu^{M_{x_1}+2M_{x_3}} + 2r_2 r_3 p_2 p_3 (1-p_2)(1-p_3) \mu^{M_{x_1}+M_{x_2}+M_{x_3}}}{1-r_2 p_2^2 \mu^{M_{x_1}+M_{x_2}} - r_3 p_3^2 \mu^{M_{x_1}+M_{x_3}}} \\
& + r_2 (1-p_2)^2 \mu^{M_{x_2}} + r_3 (1-p_3)^2 \mu^{M_{x_3}}
\end{aligned} \tag{3.2.54}$$

Na interpretação das expressões apresentadas para as distribuições de graus de polimerização e distribuições de massas moleculares, deve atender-se às seguintes propriedades do cálculo combinatório:

$$\binom{n}{k} = \binom{n}{n-k} \quad n \geq 0, \quad 0 \leq k \leq n \tag{3.2.55}$$

$$\binom{-m}{k} = (-1)^k \binom{m+k-1}{k} \quad k \geq 0, \quad m > 0 \tag{3.2.56}$$

Note-se que nesta análise não foi especificado o número e tipo de ligações formado uma vez que essa informação pode sempre ser obtida por combinações lineares relativamente ao grau de polimerização de cada molécula. Por exemplo, numa cadeia terminada por grupos isocianato em que estão presentes x_2 unidades de extensor de cadeia e x_3 unidades de pré-polímero, existem obrigatoriamente $2x_2$ ligações do tipo V_{12} e $2x_3$ ligações do tipo V_{13} .

Por outro lado, numa molécula de pré-polímero com grau de polimerização x_{31} existem necessariamente $2(x_{31}-1)$ ligações entre grupos ácido e hidroxilo. Quer isto dizer que as distribuições apresentadas são uma descrição pormenorizada quanto ao número e tipo de unidades de cada cadeia de polímero como também ao número e tipo de ligações internas dessa cadeia. Nas distribuições de massas moleculares apresentadas basta ter em conta o número e tipo de unidades repetitivas de cada cadeia macromolecular dado que as massas moleculares individuais de cada monómero podem ser inteiramente atribuídas ao seu motivo repetitivo. Ou seja, podem considerar-se nulas as massas moleculares dos grupos terminais e de ligação.

Na figura 3.2.1 estão representadas as previsões das distribuições de massa molecular de poliuretanos segmentados obtidos a partir da copolimerização do MDI com 1,6-hexanodiol e um pré-polímero poliéster-diol de massa molecular média em número 2000. Considerou-se o poliéster-diol proveniente da policondensação do 1,6-hexanodiol com o ácido adípico até conversão total dos grupos ácido. O conhecimento da massa molecular média em número do

pré-polímero permite determinar o parâmetro r_{PE} a partir da relação (3.2.8) (ou vice-versa). Nas simulações apresentadas na figura 3.2.1 fez-se variar a fracção inicial de grupos hidroxilo pertencentes ao poliéster-diol (fracção molar de poliéster-diol) relativamente aos do hexanodiol, definida por:

$$\phi_{PE} = \frac{A_{30}}{A_{20} + A_{30}} = \frac{r_3}{r_2 + r_3} \quad (3.2.57)$$

Tabela 3.2.7 Distribuição de massas moleculares em número de moléculas num poliuretano segmentado linear.

Motivos repetitivos	Distribuição de massa molecular em número de moléculas
	$P(M)$ $M = x_1 M_{X_1} + x_2 M_{X_2} + (x_{31} - x_3) M_R + x_3 M_E$
$x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 - 1 \geq 0$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1 (1 - p_1)^2 \binom{x_1 - 1}{x_2} \binom{x_{31} - 1}{x_{31} - x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2} [r_3 p_3^2 (1 - r_{PE})]^{x_3} r_{PE}^{x_{31} - x_3}$
$x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 \geq 0$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$2 X_1 r_2 p_2 (1 - p_1) (1 - p_2) \binom{x_1 - 1}{x_2 - 1} \binom{x_{31} - 1}{x_{31} - x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2 - 1} [r_3 p_3^2 (1 - r_{PE})]^{x_3} r_{PE}^{x_{31} - x_3}$
$x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$2 X_1 r_3 p_3 (1 - r_{PE}) (1 - p_1) (1 - p_3) \binom{x_1 - 1}{x_2} \binom{x_{31} - 1}{x_{31} - x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2} [r_3 p_3^2 (1 - r_{PE})]^{x_3 - 1} r_{PE}^{x_{31} - x_3}$
$x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 + 1 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$2 X_1 r_2 r_3 p_2 p_3 (1 - p_2) (1 - p_3) (1 - r_{PE}) \binom{x_1 - 1}{x_2 - 1} \binom{x_{31} - 1}{x_{31} - x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2 - 1} [r_3 p_3^2 (1 - r_{PE})]^{x_3 - 1} r_{PE}^{x_{31} - x_3}$
$x_1 = 0, \dots, \infty$ $x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 + 1 \geq 0$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1 r_2 (1 - p_2)^2 \binom{x_1 - 1}{x_3} \binom{x_{31} - 1}{x_{31} - x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2 - 1} [r_3 p_3^2 (1 - r_{PE})]^{x_3} r_{PE}^{x_{31} - x_3}$
$x_1 = 0, \dots, \infty$ $x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - x_2 + 1 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1 r_3 (1 - p_3)^2 (1 - r_{PE}) \binom{x_1 - 1}{x_2} \binom{x_{31} - 1}{x_{31} - x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2} [r_3 p_3^2 (1 - r_{PE})]^{x_3 - 1} r_{PE}^{x_{31} - x_3}$

Tabela 3.2.8 Distribuição de massa molecular em número de moléculas num poliuretano segmentado linear na ausência de extensor de cadeia.

Motivos repetitivos	Distribuição de massa molecular em número de moléculas
	$P(M)$ $M = x_1 M_{X_1} + (x_{31} - x_3) M_R + x_3 M_E$
$x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 - 1 \geq 0$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1 (1 - p_1)^2 \binom{x_{31} - 1}{x_{31} - x_3} [r_3 p_3^2 (1 - r_{PE})]^{x_3} r_{PE}^{x_{31} - x_3}$
$x_1 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$2 X_1 r_3 p_3 (1 - r_{PE}) (1 - p_1) (1 - p_3) \binom{x_{31} - 1}{x_{31} - x_3} [r_3 p_3^2 (1 - r_{PE})]^{x_3 - 1} r_{PE}^{x_{31} - x_3}$
$x_1 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = x_1 + 1 \geq 1$ $x_{31} = x_3, \dots, \infty$	$X_1 r_3 (1 - p_3)^2 (1 - r_{PE}) \binom{x_{31} - 1}{x_{31} - x_3} [r_3 p_3^2 (1 - r_{PE})]^{x_3 - 1} r_{PE}^{x_{31} - x_3}$

Tabela 3.2.9 Distribuição de massa molecular em número de moléculas num poliuretano segmentado linear com monómeros monodispersos.

Motivos repetitivos	Distribuição de massa molecular em número de moléculas
	$P(M)$ $M = x_1 M_{X_1} + x_2 M_{X_2} + x_3 M_{X_3}$
$x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = 0, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3 + 1$	$X_1 (1 - p_1)^2 \binom{x_1 - 1}{x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2} (r_3 p_3^2)^{x_3}$
$x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = 0, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3$	$2 X_1 r_2 p_2 (1 - p_1) (1 - p_2) \binom{x_1 - 1}{x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2 - 1} (r_3 p_3^2)^{x_3}$
$x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = 1, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3$	$2 X_1 r_3 p_3 (1 - p_1) (1 - p_3) \binom{x_1 - 1}{x_2} (r_2 p_2^2)^{x_2} (r_3 p_3^2)^{x_3 - 1}$
$x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = 1, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3 - 1$	$2 X_1 r_2 r_3 p_2 p_3 (1 - p_2) (1 - p_3) \binom{x_1 - 1}{x_2 - 1} (r_2 p_2^2)^{x_2 - 1} (r_3 p_3^2)^{x_3 - 1}$
$x_2 = 1, \dots, \infty$ $x_3 = 0, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3 - 1$	$X_1 r_2 (1 - p_2)^2 \binom{x_1 - 1}{x_3} (r_2 p_2^2)^{x_2 - 1} (r_3 p_3^2)^{x_3}$
$x_2 = 0, \dots, \infty$ $x_3 = 1, \dots, \infty$ $x_1 = x_2 + x_3 - 1$	$X_1 r_3 (1 - p_3)^2 \binom{x_1 - 1}{x_2} (r_2 p_2^2)^{x_2} (r_3 p_3^2)^{x_3 - 1}$

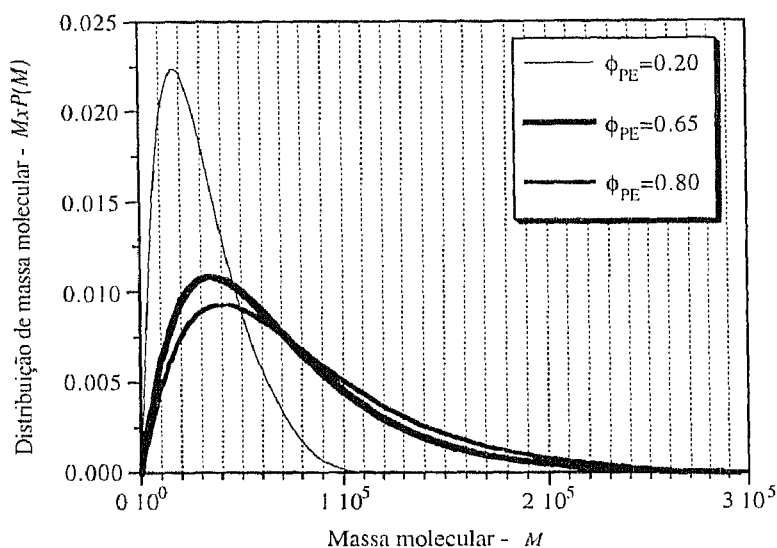


Figura 3.2.1 Distribuições finais de massas moleculares de poliuretanos segmentados obtidos da copolimerização do MDI com 1,6-hexanodiol e um poliéster-diols de massa molecular média em número 2000. Simulações com diferentes fracções molares de poliéster-diols e razão constante entre grupos isocianato e hidróxilo $\phi_{NCO} = 1.05$.

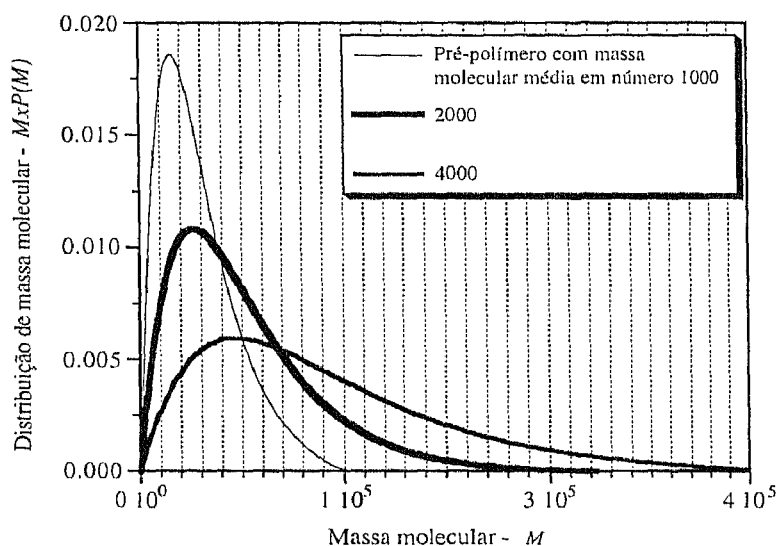


Figura 3.2.2 Distribuições finais de massas moleculares de poliuretanos segmentados obtidos da copolimerização do MDI com 1,6-hexanodiol e um poliéster-diols de diferentes massas moleculares médias em número. Simulações com fracção molar constante de poliéster-diols relativamente a 1,6-hexanodiol ($\phi_{PE} = 0.65$) e razão constante entre grupos isocianato e hidróxilo $\phi_{NCO} = 1.05$.

Em todas as simulações foi considerado um excesso inicial global de 5% grupos isocianato ($\phi_{NCO} = 1.05$) relativamente à totalidade de grupos hidroxilo, sendo a fracção de grupos isocianato definida pela equação (3.2.58).

$$\phi_{NCO} = \frac{A_{10}}{A_{20} + A_{30}} = \frac{1}{r_2 + r_3} \quad (3.2.58)$$

Quando se aumenta a fracção inicial de poliéster-diol relativamente ao 1,6-hexanodiol (figura 3.2.1), verifica-se o deslocamento da distribuição final de massas moleculares para valores superiores de massa molecular, tal como era de esperar. Na figura 3.2.2. pode observar-se o efeito do valor da massa molecular média em número do poliéster-diol usado na produção do poliuretano segmentado sobre a distribuição final de massas moleculares. Ao aumento da massa molecular média do pré-polímero de partida corresponde o deslocamento da distribuição final no sentido superior das massas moleculares. Em todas as simulações foi considerada constante a fracção molar de poliéster-diol para hexanodiol $\phi_{PE} = 0.65$ (valor próximo do usado industrialmente) bem como a razão entre grupos isocianato e hidroxilo, $\phi_{NCO} = 1.05$.

Com o exemplo aqui tratado, foi ilustrada a forma como do método estequiométrico pode ser usado na descrição de polimerizações com reagentes pré-polimerizados. Neste caso foi possível efectuar um tratamento analítico do problema. Em casos mais complexos deve recorrer-se ao tratamento numérico. As distribuições apresentadas podem ser usadas como forma de previsão do cromatograma de um poliuretano segmentado linear dado que a descrição detalhada da sua estrutura final pode ser relacionada com o tamanho das moléculas.

3.3 FORMAÇÃO DE ALOFANATOS NA PRODUÇÃO DE POLIURETANOS SEGMENTADOS

Nesta secção, é feita a aplicação do método estequiométrico à produção de poliuretanos na presença de formação de alofanatos. São estudadas as condições críticas de gelificação do sistema e é feita a previsão da fracção de material solúvel bem como das massas moleculares médias do polímero, antes e depois da gelificação. O método estequiométrico será também posteriormente usado na previsão da distribuição de graus de polimerização e propriedades elásticas do gel destes produtos.

De acordo com os princípios químicos apresentados na introdução deste capítulo, no processo de produção poliuretanos com formação de alofanatos estão presentes as seguintes reacções químicas:

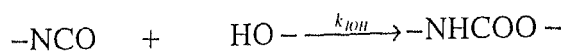


Figura 3.3.1 Reacção entre grupo isocianato e hidroxilo com formação de grupo uretano no processo de produção de poliuretanos.

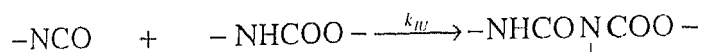


Figura 3.3.2 Reacção entre grupo isocianato e uretano com formação de grupo alofanato no processo de produção de poliuretanos.

Na reacção dos grupos isocianato com os hidroxilos presentes no meio reaccional são formados grupos uretano (figura 3.3.1). A posterior reacção de grupos isocianato com os uretano entretanto formados pode introduzir pontos de ramificação no polímero devido à formação de alofanatos (figura 3.3.2). Por outro lado, os grupos hidroxilo de diferentes dióis (extensor de cadeia ou pré-polímero) podem apresentar diferentes reactividades. Este facto será considerado nas simulações feitas pelo método estequiométrico.

3.3.1 Massas moleculares médias e fracção de material solúvel.

Industrialmente, como já foi referido na secção anterior, a produção de poliuretanos segmentados resulta da policondensação de um diisocianato com um pré-polímero terminado por grupos hidroxilo e ainda um diol curto. Quando se pretende quantificar o efeito da formação de alofanatos na produção destes polímeros, aos grupos reactivos considerados para o caso linear (grupos isocianato, hidroxilos do extensor de cadeia e hidroxilos do pré-polímero) deve acrescentar-se os grupos uretano resultantes das reacções entre isocianatos e hidroxilos.

Na tabela 3.3.1, pode encontrar-se a estrutura química dos grupos reactivos a considerar neste contexto, bem como a respectiva designação a usar de acordo com o método estequiométrico. Não existem evidências experimentais para distinguir os grupos uretano conforme sejam provenientes da reacção de um hidroxilo do diol curto ou do pré-polímero com os grupos isocianato. Ou seja, considerou-se que os grupos uretano apresentam todos a mesma reactividade nas suas reacções com isocianatos. Para além disso, os grupos alofanato são considerados inertes por não serem suficientemente reactivos para reagirem novamente com isocianatos. Se necessário, qualquer uma destas hipóteses pode ser abandonada, bastando para isso apenas aumentar o número de grupos reactivos a considerar.

Na tabela 3.3.2 estão representadas as reacções químicas consideradas na produção de poliuretanos segmentados de acordo com os princípios químicos anteriormente apresentados para este tipo de processos. São também apresentados os coeficientes estequiométricos dos

grupos reactivos envolvidos em cada uma das reacções químicas. Como habitualmente, os coeficientes estequiométricos de todas as reacções químicas possíveis podem ser organizados de uma forma matricial, como representado pelas equações (3.3.1) e (3.3.2).

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \alpha_4/\alpha_1 & \alpha_4/\alpha_1 & 1/\alpha_1 \\ 1/\alpha_2 & 0 & 0 & 0 \\ 1/\alpha_3 & 0 & 0 & 0 \\ 1/\alpha_4 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3.1)$$

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\alpha_4}{\alpha_1\alpha_2} & \frac{\alpha_4}{\alpha_1\alpha_3} & \frac{1}{\alpha_1\alpha_4} \\ \frac{\alpha_4}{\alpha_1\alpha_2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\alpha_4}{\alpha_1\alpha_3} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\alpha_1\alpha_4} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3.2)$$

Fica assim definida toda a informação necessária para estabelecer a equação de velocidade da transformada discreta da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas:

$$\begin{aligned} \bar{R}_p(\alpha, \xi) = & \left(k_{12} \frac{\alpha_4}{\alpha_1\alpha_2} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \frac{\alpha_4}{\alpha_1\alpha_3} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} + k_{14} \frac{1}{\alpha_1\alpha_4} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_4} \right) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \\ & - (k_{12}A_2 + k_{13}A_3 + k_{14}A_4) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} - A_1 \left(k_{12} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} + k_{14} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_4} \right) \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Tabela 3.3.1 Grupos reactivos considerados na produção de poliuretanos segmentados com formação de alofanatos.

Grupo reactivo	Estrutura química	Designação
Isocianato	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	A_1
Hidroxilo do diol curto	$-\text{OH}$	A_2
Hidroxilo do pré-polímero	$-\text{OH}$	A_3
Uretano	$-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-$	A_4

Tabela 3.3.2 Descrição das reacções químicas consideradas na produção de poliuretanos segmentados com formação de alofanatos.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Grupo isocianato com hidroxilo do diol curto	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_{12}} A_4 + V_{12}$	$\bar{V}_{12} = \alpha_4 / \alpha_1$ $\bar{V}_{21} = 1 / \alpha_2$
Grupo isocianato com hidroxilo do pré-polímero	$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_{13}} A_4 + V_{13}$	$\bar{V}_{13} = \alpha_4 / \alpha_1$ $\bar{V}_{31} = 1 / \alpha_3$
Grupo isocianato com uretano	$A_1 + A_4 \xrightarrow{k_{14}} V_{14}$	$\bar{V}_{14} = 1 / \alpha_1$ $\bar{V}_{41} = 1 / \alpha_4$

Em reactor fechado e meio homogéneo, esta equação transforma-se em:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{P}}{\partial t} = & \left(k_{12} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_3} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} + k_{14} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_4} \right) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \\ & - (k_{12} A_2 + k_{13} A_3 + k_{14} A_4) \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} - A_1 \left(k_{12} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} + k_{13} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} + k_{14} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_4} \right) \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

A equação (3.3.4) pode como habitualmente ser integrada pelo método das características através da resolução do respectivo sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = -k_{12} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2} \Lambda_1 \Lambda_2 - k_{13} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_3} \Lambda_1 \Lambda_3 - k_{14} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} \Lambda_1 \Lambda_4 \quad (3.3.5)$$

$$\frac{d \log \alpha_1}{dt} = k_{12} \left(A_2 - \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2} \Lambda_2 \right) + k_{13} \left(A_3 - \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_3} \Lambda_3 \right) + k_{14} \left(A_4 - \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} \Lambda_4 \right) \quad (3.3.6)$$

$$\frac{d \log \alpha_2}{dt} = k_{12} \left(A_1 - \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2} \Lambda_1 \right) \quad (3.3.7)$$

$$\frac{d \log \alpha_3}{dt} = k_{13} \left(A_1 - \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_3} \Lambda_1 \right) \quad (3.3.8)$$

$$\frac{d \log \alpha_4}{dt} = k_{14} \left(A_1 - \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} A_1 \right) \quad (3.3.9)$$

$$\frac{dA_1}{dt} = -k_{12} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2} A_1 A_2 - k_{13} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_3} A_1 A_3 - k_{14} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} A_1 A_4 \quad (3.3.10)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = -k_{12} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2} A_1 A_2 \quad (3.3.11)$$

$$\frac{dA_3}{dt} = -k_{13} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_3} A_1 A_3 \quad (3.3.12)$$

$$\frac{dA_4}{dt} = k_{12} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2} A_1 A_2 + k_{13} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_3} A_1 A_3 - k_{14} \frac{1}{\alpha_1 \alpha_4} A_1 A_4 \quad (3.3.13)$$

A este sistema de equações diferenciais deve ser adicionado o balanço material aos diversos grupos reactivos:

$$\frac{dA_1}{dt} = -(k_{12} A_2 + k_{13} A_3 + k_{14} A_4) A_1 \quad (3.3.14)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = -k_{12} A_2 A_1 \quad (3.3.15)$$

$$\frac{dA_3}{dt} = -k_{13} A_3 A_1 \quad (3.3.16)$$

$$\frac{dA_4}{dt} = (k_{12} A_2 + k_{13} A_3 - k_{14} A_4) A_1 \quad (3.3.17)$$

Sendo as respectivas condições iniciais para grupos terminais:

$$A_1|_{t=0} = A_{10} \quad (3.3.18)$$

$$A_2|_{t=0} = A_{20} \quad (3.3.19)$$

$$A_3|_{t=0} = A_{30} \quad (3.3.20)$$

$$A_4|_{t=0} = 0 \quad (3.3.21)$$

A condição (3.3.21) resulta do facto de inicialmente não existirem grupos alofanato presentes no sistema. Por outro lado, se no instante inicial o sistema for constituído por uma mistura de diisocianato, pré-polímero e extensor de cadeia, a transformada discreta inicial da concentração de espécies poliméricas é como no caso linear dada por:

$$\frac{\bar{P}_0(\alpha_0, \xi)}{X_1} = \alpha_{10}^2 \xi_1 + r_2 \alpha_{20}^2 \xi_2 + r_3 \alpha_{30}^2 \bar{\Omega}_{X_3} \quad (3.3.22)$$

Tal como anteriormente, de modo a que as características cheguem a um valor α para um tempo final t previamente especificado, é necessário determinar o vector de partida $\alpha(0)$, sendo portanto as condições iniciais para as características:

$$\alpha_1(0) = \alpha_{10} \quad (3.3.23)$$

$$\alpha_2(0) = \alpha_{20} \quad (3.3.24)$$

$$\alpha_3(0) = \alpha_{30} \quad (3.3.25)$$

$$\alpha_4(0) = \alpha_{40} \quad (3.3.26)$$

$$A_{10} = \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \right|_{t=0} = A_{10} \alpha_{10}^2 \xi_1 \quad (3.3.27)$$

$$A_{20} = \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} \right|_{t=0} = A_{20} \alpha_{20}^2 \xi_2 \quad (3.3.28)$$

$$A_{30} = \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} \right|_{t=0} = A_{30} \alpha_{30}^2 \bar{\Omega}_{X_3} \quad (3.3.29)$$

$$A_{40} = \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_4} \right|_{t=0} = 0 \quad (3.3.30)$$

O sistema de equações diferenciais (3.3.5)-(3.3.17) pode ser resolvido de uma forma semi-analítica por intermédio de operações inteiramente análogas às efectuadas em casos anteriores (ver por exemplo a obtenção da distribuição de sequências nos poliuretanos segmentados). A solução do problema é dada em termos do seguinte sistema de equações algébricas:

$$\begin{aligned}
(1-p_1)\alpha_1 = \alpha_{10} + & \left\{ \left[\frac{p_2(2C_U - C_{OH}) + C_{OH}((1-p_3)^{C_U} - (1-p_3)^{C_{OH}-C_U})}{C_{OH} - C_U} \right] \xi_1 \alpha_{10} \right. \\
& \left. - C_{OH} \frac{1 - (1-p_3)^{C_{OH}-C_U}}{C_{OH} - C_U} \alpha_{40} \right\} r_2 \xi_2 \alpha_{20} \\
& + \left\{ \left[\frac{p_3(2C_U - 1) + (1-p_3)^{C_U} - (1-p_3)^{1-C_U}}{1 - C_U} \right] \xi_1 \alpha_{10} \right. \\
& \left. - \frac{1 - (1-p_3)^{1-C_U}}{1 - C_U} \alpha_{40} \right\} r_3 \bar{\Omega}_{X_3} \alpha_{30}
\end{aligned} \quad (3.3.31)$$

$$(1-p_2)\alpha_2 = \alpha_{20} + \left\{ \left[C_{OH} \frac{1 - (1-p_2)^{C_{OH}-C_U}}{C_{OH} - C_U} - p_2 \right] \xi_1 \alpha_{10} - C_{OH} \frac{1 - (1-p_2)^{C_{OH}-C_U}}{C_{OH} - C_U} \alpha_{40} \right\} \xi_1 \alpha_{10} \quad (3.3.32)$$

$$(1-p_3)\alpha_3 = \alpha_{30} + \left\{ \left[\frac{1 - (1-p_3)^{1-C_U}}{1 - C_U} - p_3 \right] \xi_1 \alpha_{10} - \frac{1 - (1-p_3)^{1-C_U}}{1 - C_U} \alpha_{40} \right\} \xi_1 \alpha_{10} \quad (3.3.33)$$

$$(1-p_3)^{C_U} \alpha_4 = \alpha_{40} - (1 - (1-p_3)^{C_U}) \xi_1 \alpha_{10} \quad (3.3.34)$$

$$\frac{\bar{P}}{X_1} = [2(1-p_1)\alpha_1 - \alpha_{10}] \alpha_{10} \xi_1 + r_2 \alpha_{20}^2 \xi_2 + r_3 \alpha_{30}^2 \bar{\Omega}_{X_3} \quad (3.3.35)$$

Em que o parâmetro C_{OH} é definido como sendo a razão de reactividade entre os grupos hidroxilos do diol curto e do pré-polímero e C_U representa a razão de reactividade dos grupos uretano relativamente aos hidroxilos do pré-polímero:

$$C_{OH} = \frac{k_{IE}}{k_{IPE}} = \frac{k_{12}}{k_{13}} \quad (3.3.36)$$

$$C_U = \frac{k_{IU}}{k_{IPE}} = \frac{k_{14}}{k_{13}} \quad (3.3.37)$$

Neste sistema em particular, a concentração de grupos isocianato devem ser usada como indicador da evolução da reacção uma vez que estes grupos participam em todas as reacções consideradas no esquema cinético. Ou seja, os grupos isocianato constituem o grupo limitante do sistema e quando forem totalmente consumidos o sistema atinge o seu estado final. O fim da reacção pode também ocorrer antes da conversão total de grupos isocianato se forem totalmente consumidos os grupos hidroxilo e os uretanos entretanto formados. Estes aspectos ficam mais

claros se forem observadas as evoluções das diversas concentrações de grupos terminais em função da conversão de isocianatos para diferentes valores dos parâmetros cinéticos do sistema.

Na figura 3.3.3 está representada a concentração normalizada (pela concentração inicial de isocianatos) de grupos hidroxilo e uretano em função da conversão de grupos isocianato. Considerou-se a situação típica de uma mistura inicial equimolar em isocianatos e hidroxilos, $\phi_{NCO} = 1$, com fracção de hidroxilos do pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$. Para a razão de reactividade dos hidroxilos do diol curto relativamente aos do pré-polímero considerou-se novamente o valor $C_{OH} = 0.25$ referente à reacção a 100 C do diisocianato de p-fenileno com 1,4-butanodiol e poliadipato de etileno (Saunders e Dobinson, 1976). Para a razão de reactividade dos uretanos relativamente aos hidroxilos é possível encontrar na bibliografia um valor da ordem de $C_U = 0.003$ referente à reacção não catalisada a 25 C (Herrington *et al*, 1991). Em Saunders e Dobinson, 1976 encontra-se a comparação de valores das constantes cinéticas de reacções de diversos diisocianatos com hidroxilos a 100 C e uretanos a 130 C. As razões de reactividade dependem do diisocianato usado. Para o caso do diisocianato de 1,5-naftaleno é apresentada uma razão de reactividade de $C_U = 0.15$. Este valor deve encontrar-se já no limite superior da razão de reactividade e em condições próximas da reversibilidade da reacção de formação de alofanatos. Por estas razões, nas simulações que serão apresentadas, é feita a análise da sensibilidade deste sistema relativamente ao valor do parâmetro C_U .

Da representação feita na figura 3.3.3 é claro que dada a maior reactividade dos grupos hidroxilo (relativamente aos uretanos), a sua conversão verifica-se no início da reacção. No entanto, os grupos uretano entretanto formados consomem também isocianatos, de forma que, para razões molares iniciais próximas da unitária podem permanecer grupos hidroxilo por reagir no fim da reacção.

Quando o valor da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos é superior a dois, a reacção acaba com isocianatos por converter uma vez que foram consumidos todos os hidroxilos e todos os grupos uretano formados, permanecendo no meio grupos isocianato livres. Neste caso a conversão final de isocianato dada por:

$$p_1 = 2/\phi_{NCO} = 2(r_2 + r_3) \quad (\phi_{NCO} \geq 2) \quad (3.3.38)$$

Na figura 3.3.4 estão representadas as concentrações adimensionais de grupos reactivos para diferentes razões molares iniciais entre isocianatos e hidroxilos. Numa primeira fase da reacção, são preferencialmente consumidos os grupos hidroxilo e aumenta a concentração de uretanos. Posteriormente, e se existirem grupos isocianato suficientes, todos os grupos uretano serão também consumidos.

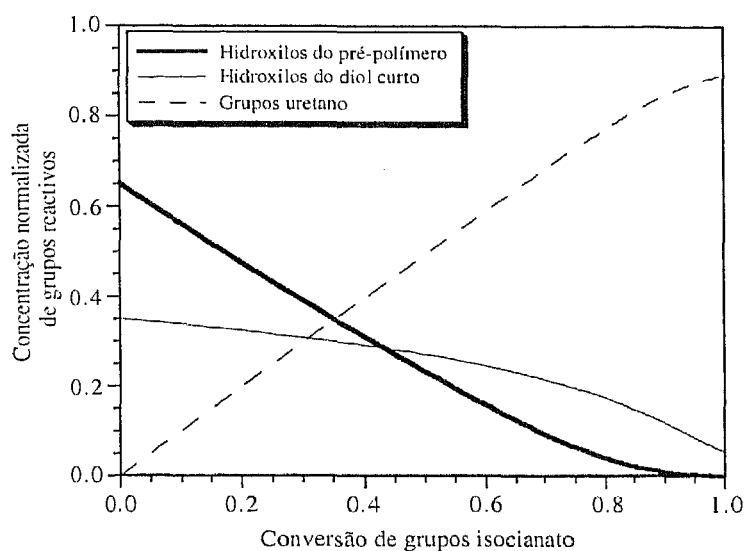


Figura 3.3.3 Concentração normalizada (pela concentração inicial de isocianatos) de grupos hidroxilo e uretano em função da conversão de grupos isocianato. Mistura inicial equimolar em isocianatos e hidroxilos ($\phi_{NCO} = 1$) com fracção de hidroxilos do pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_{OH} = 0.25$ e $C_U = 0.01$.

Na figura 3.3.5 está representado o efeito da reactividade dos uretanos sobre a concentração de grupos terminais para razão estequiométrica inicial entre isocianatos e hidroxilos. O comportamento do sistema químico tende para um valor limite inferior que pode ser representado pelo valor $C_U = 0.0001$. Neste caso, e para valores inferiores o comportamento do sistema é insensível a este parâmetro.

A solução semi-analítica dada pelo sistema de equações algébricas não lineares (3.3.31)-(3.3.34) pode ser usada na integração das equações das características do sistema, mais propriamente na obtenção dos valores de partida das características α_0 de modo a que se chegue aos valores finais pretendidos $\alpha(t)$ (no cálculo dos momentos $\alpha(t) = 1$). É no entanto mais prático (e grande parte das vezes indispensável) o uso do tratamento puramente numérico deste tipo de problemas. As soluções analíticas (ou semi-analíticas) que são apresentadas ao longo deste trabalho servem como verificação do programa desenvolvido (e vice versa).

O sistema de equações algébricas não lineares que é necessário resolver para cada valor de tempo (conversão) final previamente escolhido, apresenta múltiplas soluções mas apenas uma tem significado físico. À análise matemática das soluções para α_0 está como se sabe associado o fenómeno físico da gelificação. Antes da gelificação a única solução fisicamente

válida é $\alpha_0 = 1_{N_A}$ e depois da gelificação é válida outra solução cujas componentes verificam $0_{N_A} < \alpha_0 < 1_{N_A}$ (ver figura 3.3.6). No ponto de gelificação o sistema apresenta uma solução dupla sendo portanto o respectivo jacobiano nulo. Esta propriedade constitui um meio prático de localizar o ponto de gelificação através da integração ao longo do tempo final do jacobiano do sistema. Estas particularidades podem ser observadas na figura 3.3.7 onde está representado o conjunto de soluções fisicamente possíveis para os valores iniciais das características em função da conversão final de isocianatos.

No ponto de gelificação verifica-se a transição do ramo de soluções trivial ($\alpha_0 = 1_{N_A}$) para o ramo com significado físico depois da gelificação. A localização antecipada do ponto de gelificação permite poupar tempo de cálculo uma vez que não é necessário resolver o problema relativo aos valores iniciais das características. Depois do ponto de gelificação, e uma vez obtida uma solução de $\alpha_0(t_f)$ para um valor particular de tempo final, a utilização do método de continuação atrás descrito permite construir a curva de soluções para valores de tempo final superiores. Na figura 3.3.8 pode observar-se características para α_1 calculadas para diferentes conversões finais de grupos isocianato através desta técnica de continuação do longo do tempo (conversão) final.

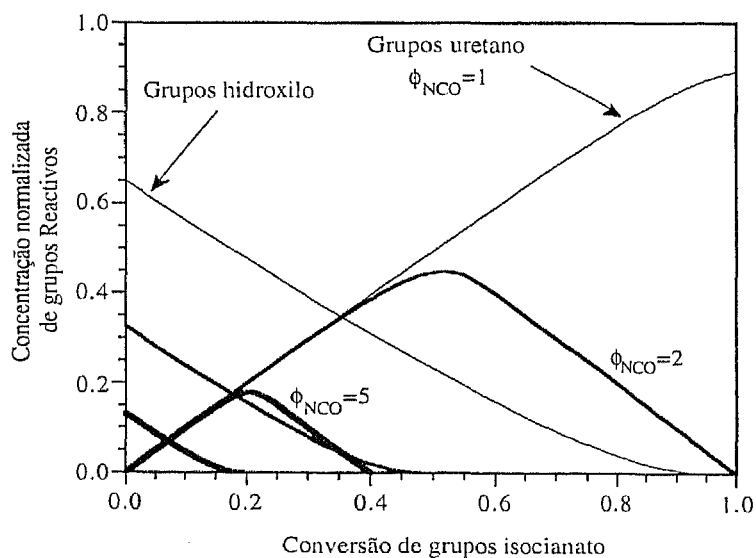


Figura 3.3.4 Concentração normalizada (pela concentração inicial de isocianatos) de grupos hidroxilo e uretano em função da conversão de grupos isocianato. Mistura inicial com diferentes fracções molares de isocianatos relativamente a hidroxilos e fracção constante de hidroxilos do pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_{OH} = 0.25$ e $C_U = 0.01$.

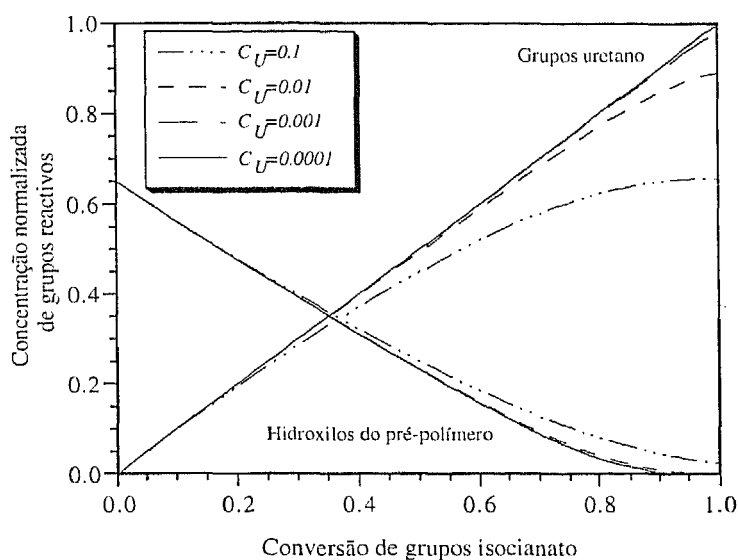


Figura 3.3.5 Concentração normalizada (pela concentração inicial de isocianatos) de grupos hidroxilo e uretano em função da conversão de grupos isocianato. Mistura inicial equimolar em isocianatos e hidroxilos ($\phi_{NCO} = 1$) com fracção de hidroxilos do pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$. Diferentes razões de reactividade dos grupos uretano e $C_{OH} = 0.25$.

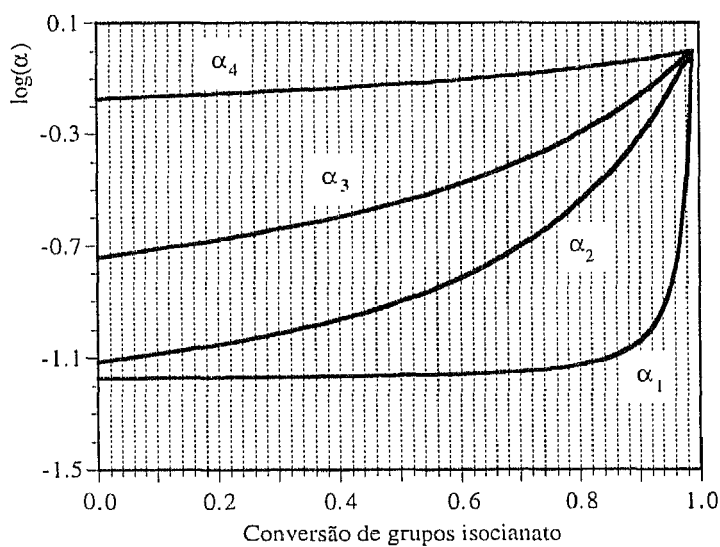


Figura 3.3.6 Características do sistema calculadas para conversão de isocianatos $p_1 = 0.99$ a tempo final t_f e para valores finais $\log(\alpha(t_f)) = 0$. Mistura inicial equimolar em isocianato e hidroxilos e fracção de hidroxilos do pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.1$ e $C_{OH} = 0.25$.

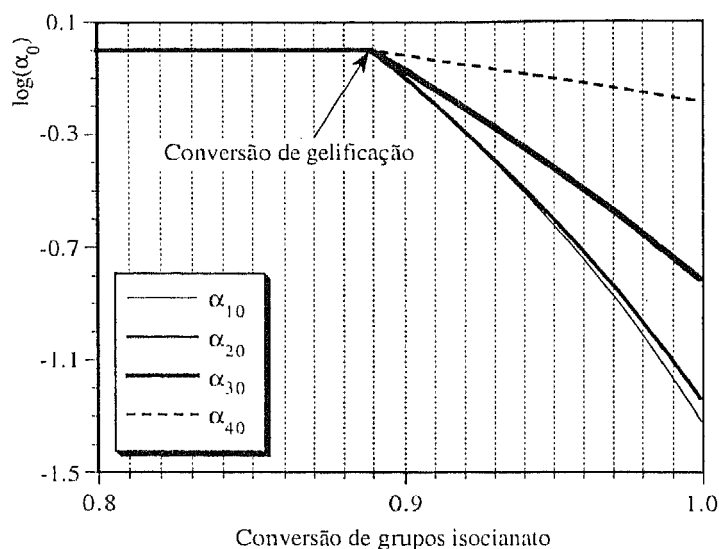


Figura 3.3.7 Conjunto de soluções fisicamente possíveis dos valores iniciais das características em função da conversão final de grupos isocianato para $\log(\alpha(t_f)) = 0$. Mistura inicial equimolar em isocianatos e hidroxilos e fração de hidroxilos do pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reatividade $C_U = 0.1$ e $C_{OH} = 0.25$.

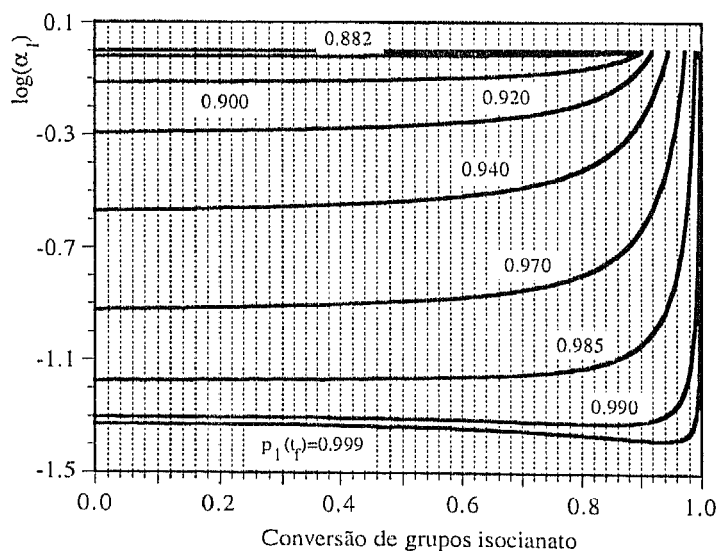


Figura 3.3.8 Características α_i em função da conversão de grupos isocianato para e para diferentes valores da conversão final de isocianatos com $\log(\alpha(t_f)) = 0$. Mistura inicial equimolar em isocianatos e hidroxilos e fração de hidroxilos do pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reatividade $C_U = 0.1$ e $C_{OH} = 0.25$.

É conhecido que grande parte dos poliuretanos produzidos acabam por gelificar ao fim de um determinado tempo. Este facto pode atribuir-se à reacção de formação dos alofanatos, e/ou à presença de vestígios de humidade no meio reaccional (este aspecto é analisado posteriormente). Na figura 3.3.9 está representada a conversão de gelificação de grupos isocianato em função da razão molar inicial entre grupos isocianato e hidroxilos para diferentes valores da razão de reactividade dos grupos uretano. Verifica-se a existência de uma zona de gelificação, ou seja, um valor mínimo e um valor máximo da razão molar ϕ_{NCO} a partir do qual não se verifica gelificação, para cada valor da razão de reactividade C_U . Para baixos valores da razão de reactividade dos grupos uretano, esta zona tende para uma região limite localizada entre os valores um e seis da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos. Em muitas aplicações industriais, são usados valores próximos da razão estequiométrica $\phi_{NCO} = 1$, ou seja, precisamente o limite inferior crítico de gelificação. Um pequeno erro na razão molar inicial pode influir drasticamente na gelificação ou não do produto, por mais lenta que seja a reacção de formação dos alofanatos.

O tempo de gelificação dos poliuretanos assim produzidos depende obviamente dos valores absolutos das constantes cinéticas envolvidas no processo (temperatura de operação) e das concentrações usadas. Na figura 3.3.10 estão representados os tempos de gelificação (dias) previstos para amostras de poliuretano produzidas em massa (ausência de solvente) a 100 °C e a partir de 2,4-TDI com um pré-polímero de massa molecular 2000 e hexanodiol. Para este sistema, o valor da constante cinética entre grupos isocianato e os grupos hidroxilo de um polietileno adipato vale $k_{PE} = k_{13} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Saunders e Dobinson, 1976). Para outras condições de reacção (temperatura, concentrações) os tempos previstos seriam obviamente diferentes. De qualquer forma, fica demonstrada a influência da reactividade dos grupos uretano nas propriedades de sistemas típicos usados na produção de poliuretanos.

O cálculo das propriedades médias do polímero, nomeadamente a fracção mássica de material solúvel (sol) resulta da integração das equações dos momentos da distribuição de graus de polimerização ao longo das características previamente calculadas para cada tempo final escolhido. Na figura 3.3.11 encontra-se representada a fracção de sol em função da conversão de isocianatos para diferentes razões molares iniciais entre grupos isocianato e hidroxilos. Note-se o facto já referido da reacção poder terminar com isocianatos por converter. Neste caso, mesmo no fim da reacção, existe uma fracção de material solúvel.

Na figura 3.3.12 está representada a fracção final de gel para diferentes razões molares iniciais, concretamente ao longo da zona de gelificação do sistema. Tal como a curva da zona de gelificação do sistema, a fracção final de gel converge para uma curva limite quando se diminui a reactividade dos grupos uretano. Mesmo para valores elevados da reactividade dos grupos

uretano, as curvas diferem apenas na zona em que a reacção se inicia com proporções próximas da razão estequiométrica. Este facto resulta de na zona de elevadas razões molares iniciais, reagirem todos os hidroxilos e todos os uretanos que daí resultam, por mais baixa que seja a reactividade destes. No fim da reacção resta sempre a mesma quantidade de isocianatos livres, ou seja a mesma fracção de material solúvel.

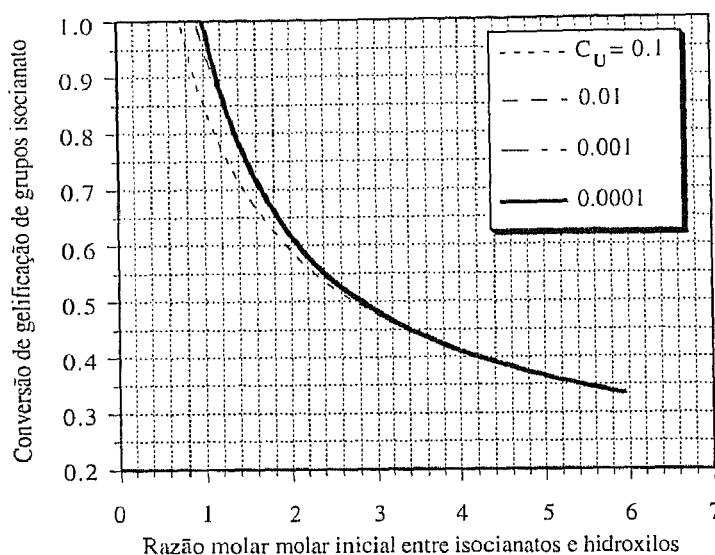


Figura 3.3.9 Conversão de gelificação de grupos isocianato em função da razão molar inicial entre grupos isocianato e hidroxilos (ϕ_{NCO}) para diferentes razões de reactividade dos grupos alociano (C_U). Razão molar constante de pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$ e razão de reactividade $C_{OH} = 0.25$.

Para razões molares iniciais entre um e cerca de 2.4 a fracção final de material insolúvel é total porque nesta zona todo o material pertence à rede reticulada do polímero, mesmo com conversão incompleta de grupos isocianato. Nas proximidades da região estequiométrica, verifica-se primeiro a reacção dos grupos os hidroxilo com isocianatos. Se os grupos isocianato forem totalmente consumidos, não existe reticulação com os uretanos entretanto formados. Um ligeiro excesso inicial de isocianatos é suficiente para provocar a reticulação com os grupos uretano existentes no meio. Nesta zona, observa-se a maior influência da reactividade dos uretanos sobre as propriedades finais do polímero. É crítica a competição entre os hidroxilos e uretanos na reacção com isocianatos. Se a reacção dos uretanos é suficientemente rápida para competir directamente com os hidroxilos então, verifica-se a gelificação para razões molares inferiores à unitária e no fim podem existir grupos hidroxilo por reagir.

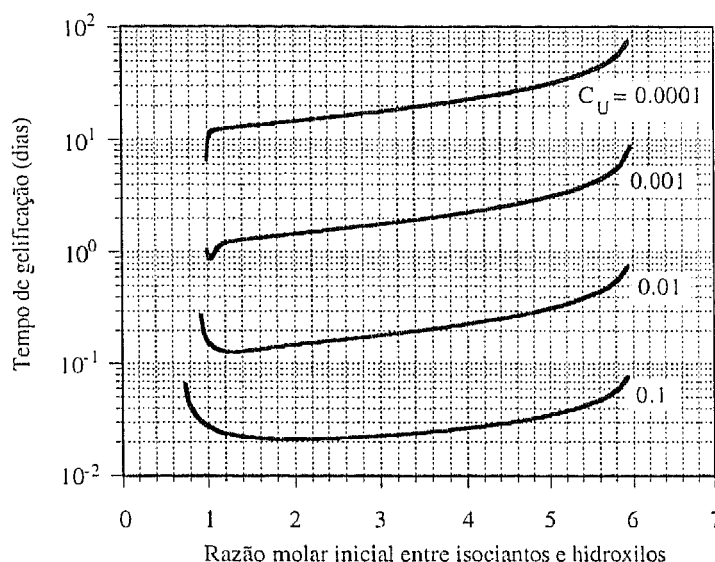


Figura 3.3.10 Tempo de gelificação (dias) em função da razão molar inicial entre grupos isocianato e hidroxilos (ϕ_{NCO}) para diferentes razões de reatividade dos grupos afofanato (C_U). Policondensação em massa a 100 C de 2,4-TDI com um pré-polímero de massa molecular 2000 e hexanodiol. Razão molar constante de pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$ e razão de reatividade $C_{OH} = 0.25$.

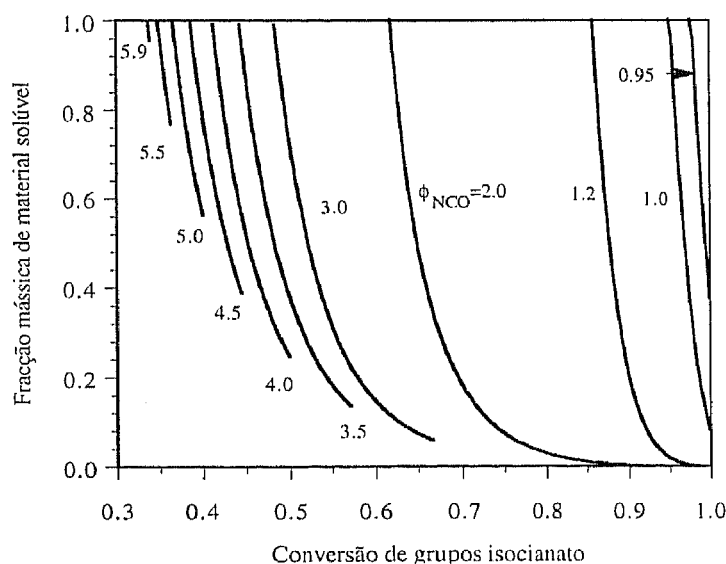


Figura 3.3.11 Fracção mássica de material solúvel (sol) em função da conversão de isocianatos para diferentes razões molares iniciais entre grupos isocianato e hidroxilos. Razão molar constante de pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$ e razões de reatividade $C_{OH} = 0.25$, $C_U = 0.01$. Policondensação de MDI com hexanodiol e um pré-polímero com massa molecular média em número 2000.

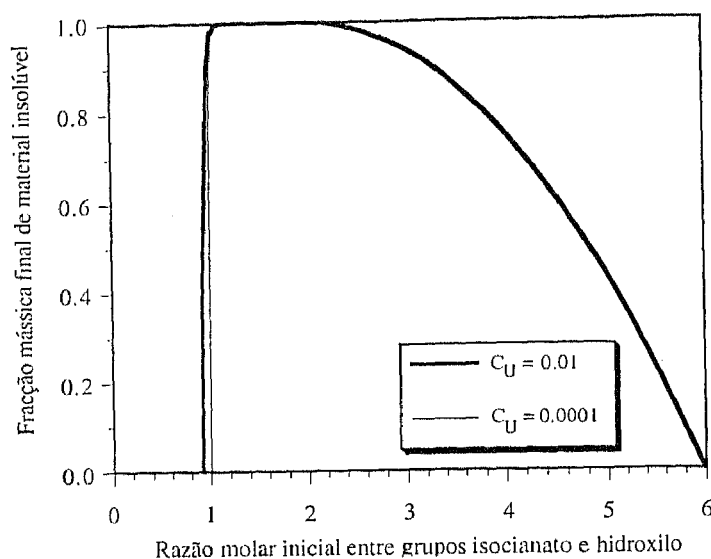


Figura 3.3.12 Fração final de material insolúvel (gel) em função da razão molar inicial entre grupos isocianato e hidroxilos para diferentes valores da reatividade dos grupos uretano C_U . Razão molar constante de pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$ e razão de reatividade $C_{OH} = 0.25$. Policondensação de MDI com hexanodiol e um pré-polímero com massa molecular média em número 2000.

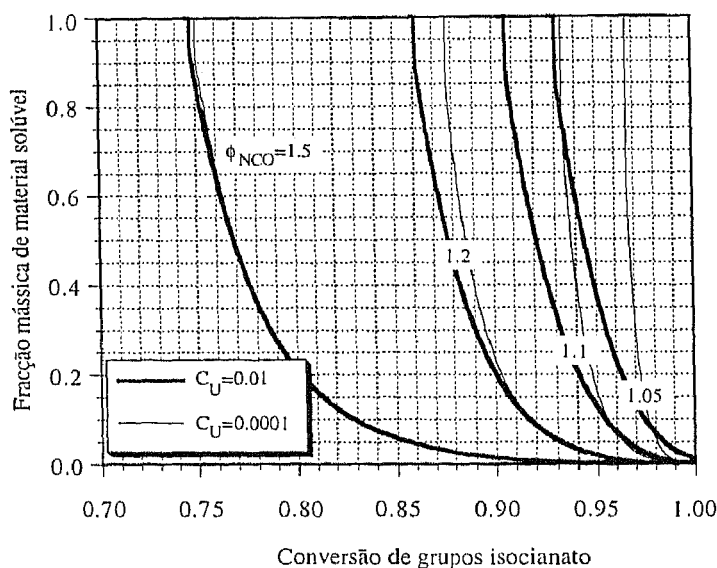


Figura 3.3.13 Fração de material solúvel (sol) em função da conversão de grupos isocianato. Valores da razão molar inicial entre grupos isocianato e hidroxilos próximos da estequiométrica e diferentes valores da reatividade dos grupos uretano C_U . Razão molar constante de pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$ e razão de reatividade $C_{OH} = 0.25$.

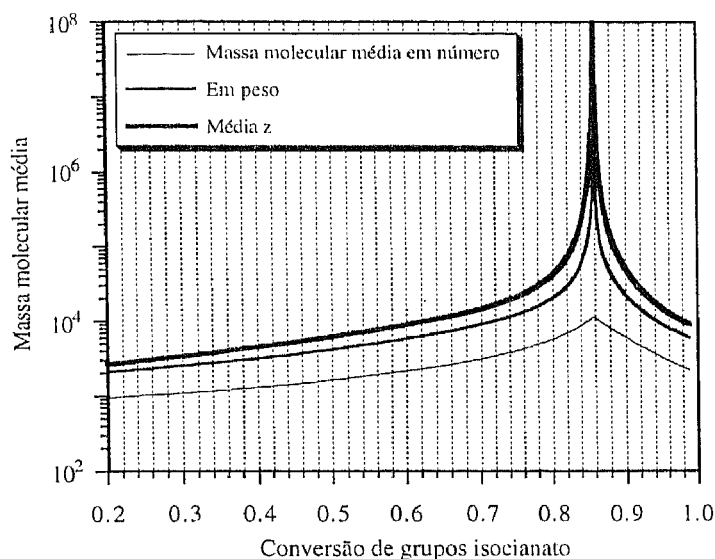


Figura 3.3.14 Massa molecular média em número, peso e “z” em função da conversão de grupos isocianato na policondensação de MDI com hexanodiol e um pré-polímero com massa molecular média em número 2000. Razão molar inicial entre grupos isocianato e hidroxilos, $\phi_{NCO} = 1.2$ e razão molar de pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reatividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

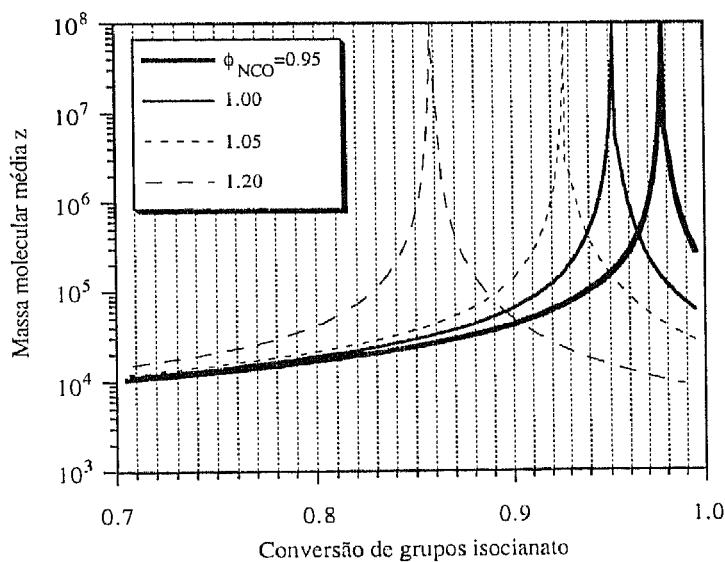


Figura 3.3.15 Massa molecular média “z” em função da conversão de grupos isocianato na policondensação de MDI com hexanodiol e um pré-polímero com massa molecular média em número 2000. Diferentes valores da razão molar inicial entre grupos isocianato e hidroxilos, ϕ_{NCO} . Razão molar constante de pré-polímero $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reatividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

Na figura 3.3.13 encontra-se representada a fracção de material solúvel para razões molares iniciais próximas da estequiométrica e diferentes reactividades do grupos uretano. Nessa figura pode observar-se que o efeito da reactividade dos grupos uretano é particularmente crítico nas proximidades da zona estequiométrica entre isocianatos e hidroxilos.

Na figura 3.3.14 estão representadas massas moleculares médias em número, peso e “z” em função da conversão de grupos isocianato na policondensação de MDI com hexanodiol e um pré-polímero com massa molecular média em número 2000. Considerou-se para razão molar inicial entre grupos isocianato e hidroxilos o valor $\phi_{NCO} = 1.2$ por se tratar de uma situação típica em que existe um excesso inicial de isocianatos relativamente a hidroxilos. Para a reactividade dos grupos uretano considerada é prevista a gelificação para conversão de isocianatos de aproximadamente $p_1 = 0.86$.

Na figura 3.3.15 é representado o efeito da variação da razão molar inicial nas massas moleculares médias, para valores próximos da razão estequiométrica. A discussão feita para a influência da reactividade dos uretanos na fracção de sol é também válida para as massas moleculares médias, ou seja, a zona crítica situa-se nas proximidades da razão estequiométrica.

3.3.2 Distribuições de graus de polimerização nos poliuretanos segmentados com formação de alofanatos.

Nesta secção é ilustrada a forma como o método estequiométrico pode ser usado no cálculo de distribuições de graus de polimerização em processos não lineares, antes e depois da gelificação. O caso da produção de poliuretanos com formação de alofanatos é usado como exemplo ilustrativo. Pretende-se fazer uma análise pormenorizada dos cálculos envolvidos na obtenção destas distribuições, nomeadamente no que diz respeito à integração das equações das características no plano complexo.

Como foi referido no primeiro capítulo deste trabalho, de uma forma geral, quando se pretende obter uma distribuição de massas moleculares (graus de polimerização) de um dado sistema de polimerização, é necessário resolver um sistema de equações diferenciais ordinárias no plano complexo e ao longo da circunferência de integração escolhida para inversão da transformada discreta. O ponto fundamental em todo este processo de cálculo é também obtenção dos valores (complexos) iniciais das características de modo a atingir no tempo final previamente escolhido o vector de chegada, geralmente, $\alpha = 1_{N_A} + 0_{N_A} i$. De uma forma geral só é possível resolver este problema numericamente, de uma forma análoga à usada para o cálculo das características para os momentos da distribuição.

O programa de computador desenvolvido permite efectuar estes cálculos de uma forma automática para um dado sistema de polimerização através da introdução dos coeficientes estequiométricos das reacções envolvidas no processo e condições de polimerização. A continuação para a solução dos valores iniciais das características sobre a circunferência de inversão deve ser usada de forma a facilitar a convergência do método.

Suponhamos que é pretendido obter a distribuição marginal de graus de polimerização de um poliuretano (na presença de alofanatos) relativamente ao número de unidades de diisocianato. A transformada discreta $\bar{P}(\alpha, \xi)$ deve ser invertida relativamente ao parâmetro ξ_1 (note-se que as unidades de diisocianato são designadas por X_1) ao longo de uma circunferência de discretização escolhida. As características relativas aos motivos repetitivos são constantes e portanto os valores de partida são os mesmos que se querem atingir no tempo final escolhido. No entanto, para os grupos reactivos já o mesmo não se passa sendo necessário encontrar os valores de partida que permitem chegar ao valor pretendido.

Nas figuras 3.3.16, 3.3.17, 3.3.18 e 3.3.19 estão representadas as características dos quatro tipos de grupos reactivos envolvidos na formação de um poliuretano segmentado com formação de alofanatos. Nessas figuras, estão representadas as características do sistema para diferentes pontos de inversão ($m=100, 500, 1000, 2000, 40000$ e 6000) numa circunferência de integração ($|\xi_1|=1$) discretizada em $N=16384$ pontos. Considerou-se uma conversão final de grupos isocianato $p_1 = 0.859$ num sistema com composição inicial $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$ e com razões de reactividade $C_U = 0.01$, $C_{OH} = 0.25$. Para este sistema, a conversão considerada corresponde a um valor cerca de 0.1% superior ao de gelificação.

A partir do conjunto total de soluções para os valores iniciais das características, obtidas ao percorrer a circunferência de integração desde $m = 0$ até $m = N/2$ pode formar-se uma curva de soluções para cada característica, como se representa nas figuras 3.3.20 e 3.3.21.

Depois de obtidos os valores da transformada discreta através do processo anteriormente descrito, para cada tempo final escolhido, a distribuição de graus de polimerização é calculada pelo processo de inversão numérica descrito no primeiro capítulo. Um aspecto importante nesta análise é o controlo do erro numérico na distribuição de graus de polimerização calculada. Como foi referido anteriormente, o controlo do erro da distribuição pode ser feito através da variação do número total de pontos escolhidos para inversão ou do valor do raio da circunferência de integração usada. Neste caso foi sempre usada para inversão a circunferência de raio unitário, tendo o controlo do erro da distribuição sido feito através da variação do numero total de pontos de inversão.

As distribuições que serão apresentadas dizem respeito á policondensação com formação de alofanatos de MDI com hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular média em número 2000. A composição inicial e razões de reactividade consideradas para o sistema foram $\phi_{NCO} = 1.2$, $\phi_{PE} = 0.65$, $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$. Escolheram-se três tempos (conversões) finais diferentes, de forma a ilustrar três fases distintas da polimerização: conversão inferior à de gelificação ($p_1 = 0.780$), aproximadamente no ponto de gelificação $p_1 = 0.859$ (0.1% depois da gelificação) e conversão final $p_1 = 0.999$. Estimativas dos erros associados às distribuições calculadas, foram obtidas da comparação das concentrações das espécies com zero motivos diisocianato (soma das concentrações pré-polímero e extensor por converter) previstas pela distribuição e calculada independentemente a partir dos respectivos balanços materiais dessas espécies, ou seja:

$$P(0) = X_2(1 - p_2)^2 + X_3(1 - p_3)^2 \quad (3.3.39)$$

Na tabela 3.3.3 pode encontrar-se a comparação entre os valores das concentrações de espécies com zero motivos de diisocianato calculadas pela equação (3.3.39) ($P(0)$) e obtidos da distribuição calculada de graus de polimerização ($P^*(0)$).

Para as distribuições com baixo valor grau de polimerização médio ($p_1 = 0.780$ e $p_1 = 0.999$) é possível obter um valor razoavelmente baixo para o majorante do erro cometido, mesmo com um número baixo de pontos de inversão ($N=1024$). A distribuição para a conversão próxima do ponto de gelificação apresenta uma dispersão muito superior (exactamente no ponto de gelificação seria infinita) e para obter um nível de erro comparável aos outros dois casos, é necessário aumentar substancialmente o número de pontos de inversão usado. Com $N=16384$, o nível de erro cometido é já de uma ordem de grandeza aceitável.

Tabela 3.3.3 Análise de erro no cálculo da distribuição de graus de polimerização de poliuretanos segmentados com formação de alofanatos.

Conversão de isocianatos	$(\bar{x}_1)_n$	$(\bar{x}_1)_w$	N	$P^*(0)$	$P(0)$	$\varepsilon = 100 \left \frac{P^*(0) - P(0)}{P^*(0)} \right $
0.780	2.30	3.70	1024	1.5900123×10^{-5}	1.5900011×10^{-5}	$7.04 \times 10^{-4} \%$
0.859	8.40	580	16384	2.3655586×10^{-6}	2.3655583×10^{-6}	$1.27 \times 10^{-5} \%$
0.999	3.70	9.40	1024	2.3440511×10^{-8}	2.3441732×10^{-8}	$5.21 \times 10^{-3} \%$

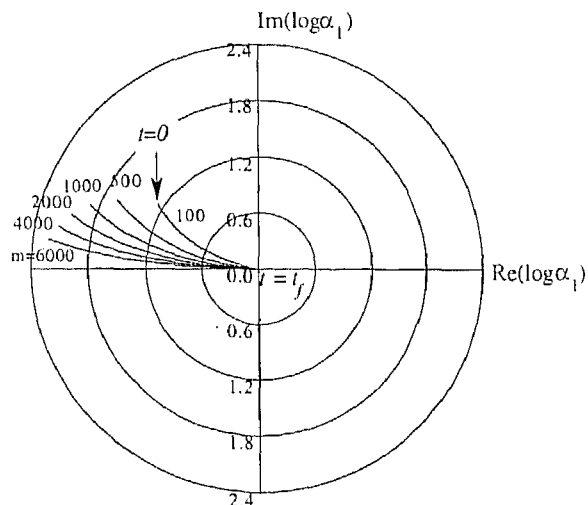


Figura 3.3.16 Características α_1 (grupos isocianato) no cálculo da distribuição de graus de polimerização de um poliuretano segmentado com formação de alofanatos. Curvas para diferentes pontos (m) da circunferência de integração, discretizada em $N=16384$ pontos. Conversão de grupos isocianato $p_1 = 0.859$ num sistema com composição inicial $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

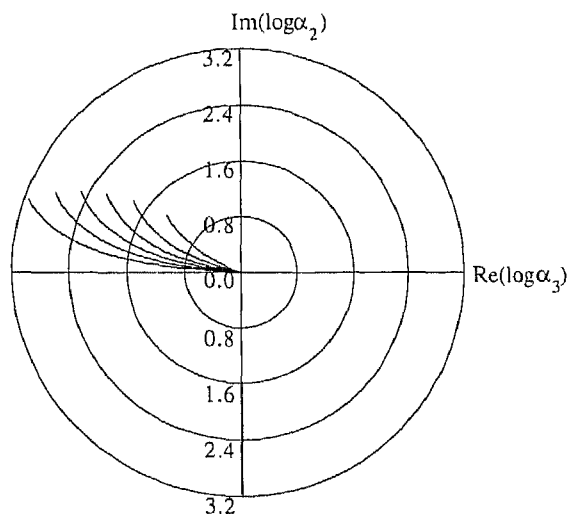


Figura 3.3.17 Características α_2 (hidroxilos do diol curto) no cálculo da distribuição de graus de polimerização de um poliuretano segmentado com formação de alofanatos. Curvas para diferentes pontos da circunferência de integração, discretizada em $N=16384$ pontos. Conversão de grupos isocianato $p_1 = 0.859$ num sistema com composição inicial $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

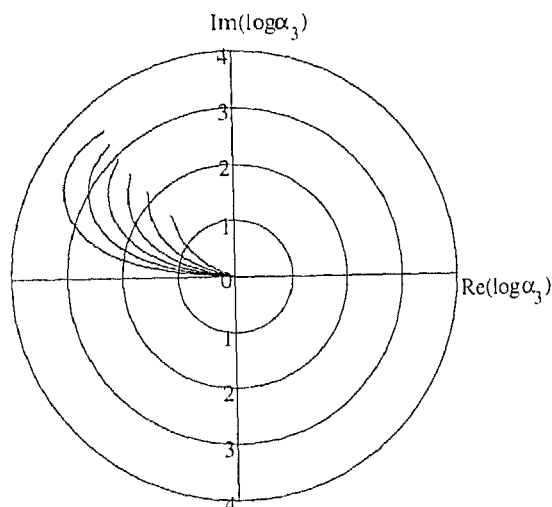


Figura 3.3.18 Características α_3 (hidroxilos do pré-polímero) no cálculo da distribuição de graus de polimerização de um poliuretano segmentado com formação de alofanatos. Curvas para diferentes pontos da circunferência de integração, discretizada em $N=16384$ pontos. Conversão de grupos isocianato $p_1 = 0.859$ num sistema com composição inicial $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

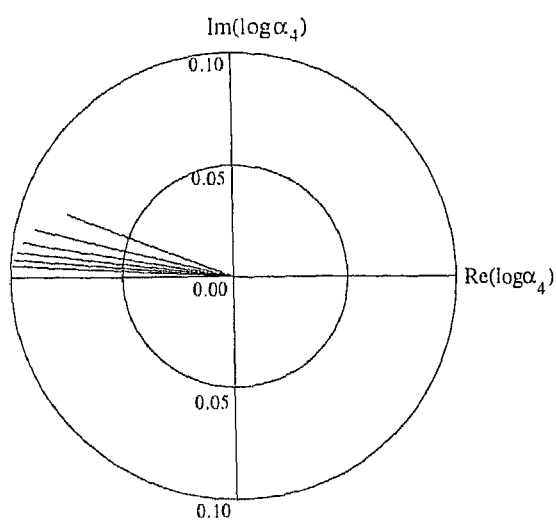


Figura 3.3.19 Características α_4 (grupos uretano) no cálculo da distribuição de graus de polimerização de um poliuretano segmentado com formação de alofanatos. Curvas para diferentes pontos da circunferência de integração, discretizada em $N=16384$ pontos. Conversão de grupos isocianato $p_1 = 0.859$ num sistema com composição inicial $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

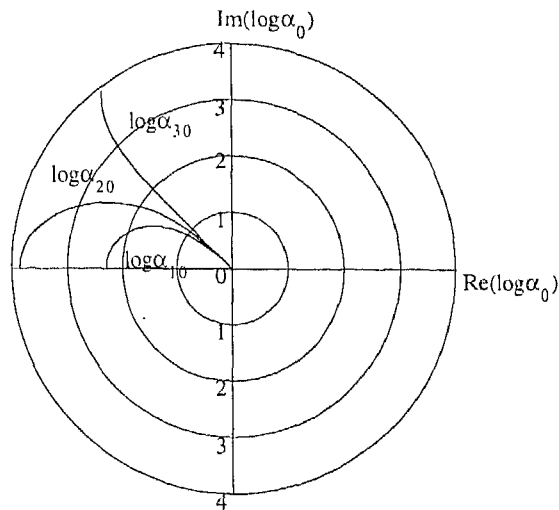


Figura 3.3.20 Soluções para os valores iniciais das características (de grupos isocianato e hidroxilos) ao longo da circunferência de integração $|\xi_1|=1$ quando se pretende chegar a tempo (conversão) final a $\alpha = 1_{N_A} + 0_{N_A} i$. Conversão de grupos isocianato $p_1 = 0.859$ num sistema com composição inicial $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

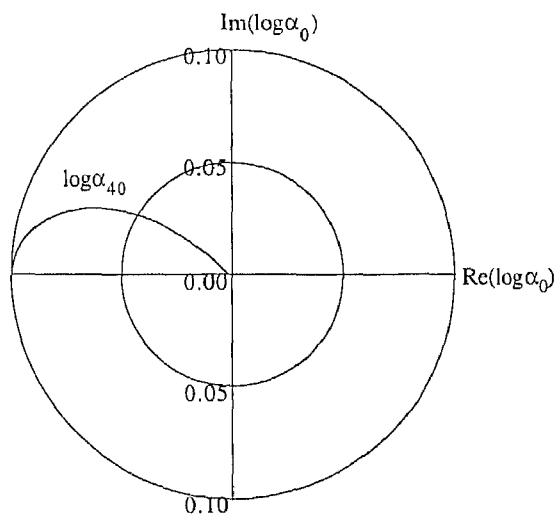


Figura 3.3.21 Soluções para os valores iniciais das características (grupos uretano) ao longo da circunferência de integração $|\xi_1|=1$ quando se pretende chegar a tempo (conversão) final a $\alpha = 1_{N_A} + 0_{N_A} i$. Conversão de grupos isocianato $p_1 = 0.859$ num sistema com composição inicial $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

Na figura 3.3.22 está representada a distribuição de graus de polimerização do número de unidades de diisocianato em termos da sua concentração molar ($P(x_i)$), para os três valores de conversão anteriormente referidos. As distribuições obtidas afastam-se do tipo Schulz-Flory, principalmente nas proximidades do ponto de gelificação. A distribuição final de graus de polimerização está restrita à gama de moléculas com baixo número de unidades e em concentração muito baixa. Esta distribuição corresponde à parte solúvel (sol) e descreve apenas uma pequena parte da mistura formada por pequenas moléculas não incorporadas no gel.

Na figura 3.3.23 está representada a distribuição de graus de polimerização relativamente ao número de unidades de diisocianato, mas agora normalizada pela concentração molar de polímero, $P(x_i) / \sum_{x_i=0}^{\infty} P(x_i)$. A distribuição final de graus de polimerização está deslocada no sentido dos primeiros oligómeros, sendo a parte solúvel constituída nesta fase basicamente por monómero por reagir $x_i = 1$ e oligómeros até cinco unidades de diisocianato.

As figuras 3.3.24 e 3.3.25 as representam as a distribuições de graus de polimerização relativamente ao número de unidades de diisocianato, agora em termos da fracção mássica de polímero, $M(x_i)P(x_i)$.

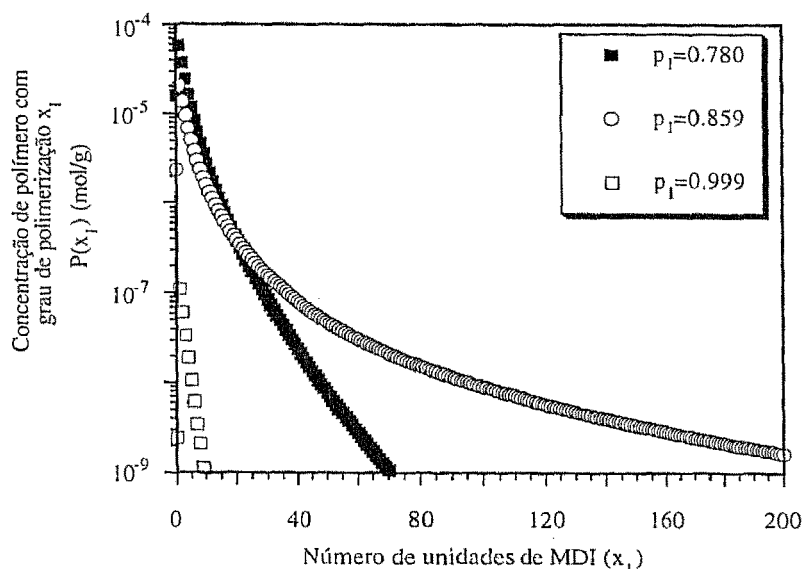


Figura 3.3.22 Distribuição do grau de polimerização relativamente ao número de unidades de diisocianato em número de moléculas. Policondensação com formação de alofanatos de MDI com 1,6-hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular média em número 2000. Composição inicial: $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

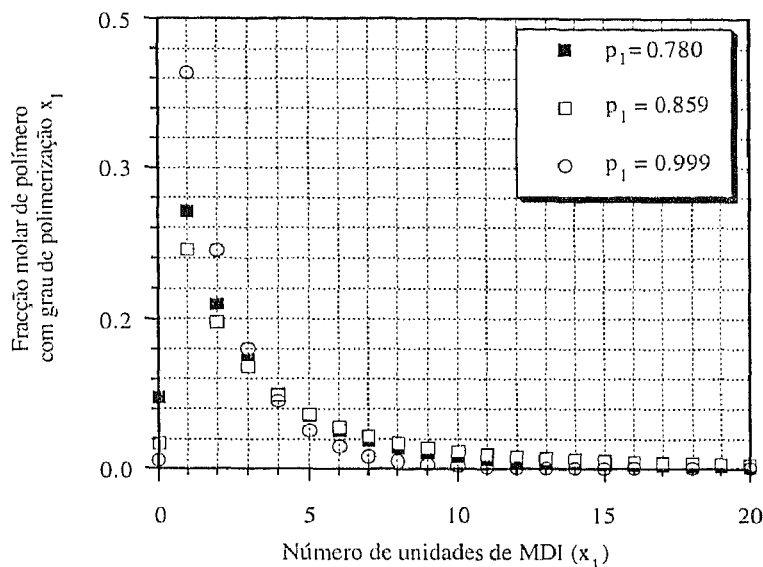


Figura 3.3.23 Distribuição do grau de polimerização relativamente ao número de unidades de diisocianato em fracção molar de polímero. Policondensação com formação de alofanatos de MDI com 1,6-hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular média em número 2000. Composição inicial: $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

Para a conversão anterior à gelificação esta distribuição está ainda deslocada no sentido dos primeiros oligómeros, no entanto, nas proximidades do ponto de gelificação a distribuição alarga-se e apresenta uma dispersão muito elevada. No fim da reacção, a parte solúvel deste sistema em termos de fracção mássica é muito reduzida. Este facto reflecte-se na distribuição de graus de polimerização apresentada na figura 3.3.25.

Na figura 3.3.26 está representada a distribuição de graus de polimerização do número de unidades de diisocianato, em termos da sua fracção mássica cumulativa. Para o caso do valor de conversão inferior à de gelificação, a fracção mássica de sol é unitária e a distribuição cumulativa de fracção mássica aproxima-se deste valor ao fim de moléculas com aproximadamente cinquenta unidades do diisocianato. Nas proximidades do ponto de gelificação e devido à grande dispersão da distribuição, a aproximação para a fracção de sol correspondente a este estado (cerca de 0.96) só se verifica para a gama de moléculas com elevado grau de polimerização. Na figura 3.3.27 está representada a mesma distribuição para o estado correspondente ao fim da reacção. Neste caso, estamos na presença de uma distribuição pouco dispersa e praticamente toda a massa (solúvel) pertence a moléculas com menos de quinze unidades de diisocianato.

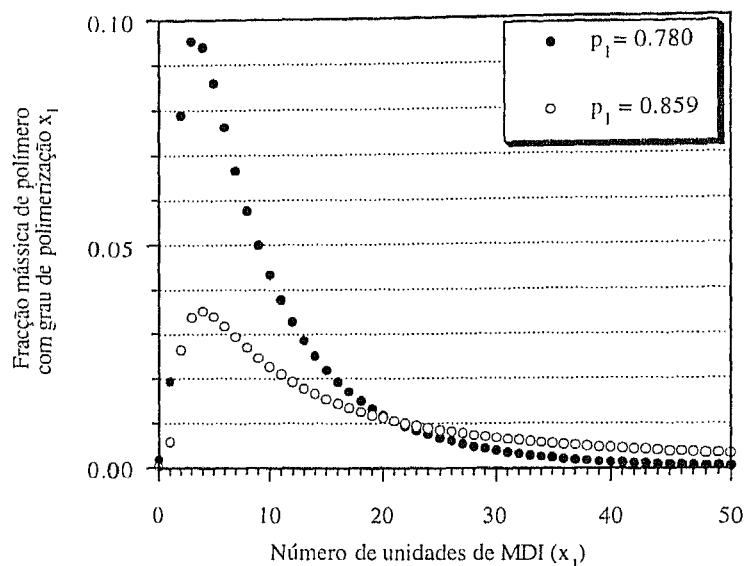


Figura 3.3.24 Distribuição do grau de polimerização relativamente ao número de unidades de diisocianato em fracção mássica de polímero. Policondensação com formação de alofanatos de MDI com 1,6-hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular média em número 2000. Composição inicial: $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

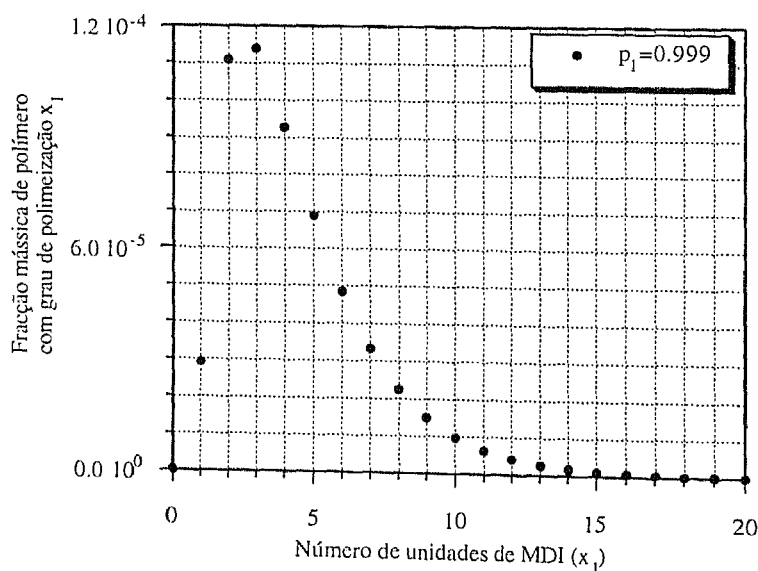


Figura 3.3.25 Distribuição final do grau de polimerização relativamente ao número de unidades de diisocianato em fracção mássica de polímero. Policondensação com formação de alofanatos de MDI com 1,6-hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular média em número 2000. Composição inicial: $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

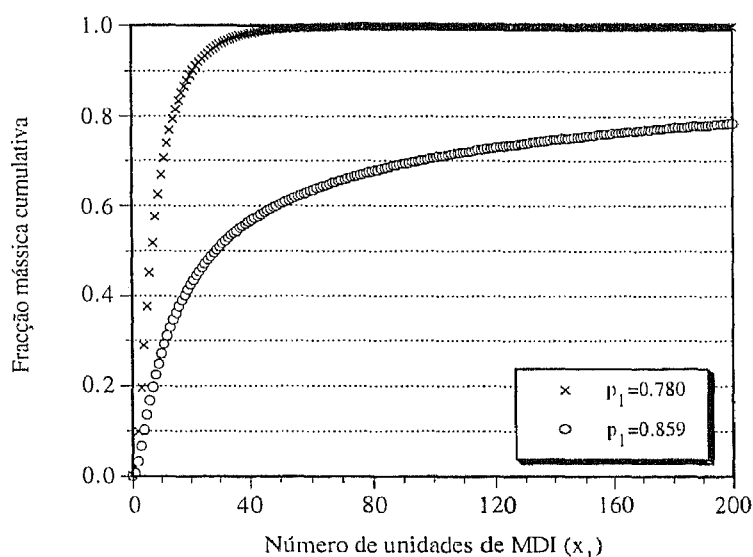


Figura 3.3.26 Distribuição do grau de polimerização relativamente ao número de unidades de diisocianato em fracção mássica cumulativa de polímero. Policondensação com formação de alofanatos de MDI com 1,6-hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular média em número 2000. Composição inicial: $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

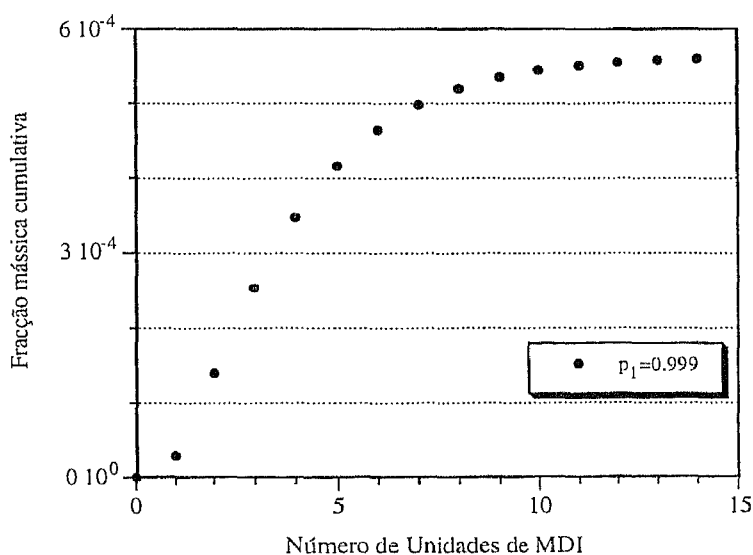


Figura 3.3.27 Distribuição final do grau de polimerização em número de unidades de diisocianato em fracção mássica cumulativa de polímero. Policondensação com formação de alofanatos de MDI com 1,6-hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular média em número 2000. Composição inicial: $\phi_{NCO} = 1.2$ e $\phi_{PE} = 0.65$. Razões de reactividade $C_U = 0.01$ e $C_{OH} = 0.25$.

3.3.3 Reversibilidade da reacção de formação de alofanatos num poliuretano segmentado.

A formação de alofanatos através da reacção de grupos isocianato com uretano é um processo reversível a temperaturas elevadas. O equilíbrio entre isocianatos, uretanos e alofanatos, de uma forma genérica pode ser representada conforme a figura 3.3.28:

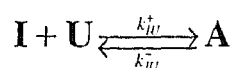


Figura 3.3.28 Equilíbrio químico na reacção de isocianatos (I) com uretanos (U) e formação de alofanatos (A).

Em que I representa um grupo isocianato, U uretano e A alofanato. k_{IU}^+ representa a constante cinética directa da reacção entre isocianatos e uretanos, enquanto que k_{IU}^- representa a constante cinética da reacção inversa. Atingido o estado de equilíbrio químico, as velocidades da reacção directa e inversa são iguais, sendo a constante de equilíbrio definida por:

$$K_{eq} = \frac{k_{IU}^+}{k_{IU}^-} = \frac{A_{eq}}{I_{eq}U_{eq}} \quad (3.3.40)$$

em que A_{eq} , U_{eq} e I_{eq} representam as concentrações de alofanatos, uretanos e isocianatos no estado de equilíbrio, respectivamente.

Kogon (1959) efectuou estudos pioneiros na determinação do valor da constante de equilíbrio da reacção entre compostos modelo aril isocianatos e etilaril uretanos com formação de etil- α,γ -diaril alofanatos. Foi determinado que na gama de temperatura de 100 a 140 C, a constante de equilíbrio da reacção diminui de um valor de $K_{eq} = 0.4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ para $K_{eq} = 0.2 \text{ dm}^3/\text{mol}$ enquanto que a constante cinética da reacção directa de formação de alofanatos passa de aproximadamente $k_{IU}^+ = 1.0 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para $k_{IU}^+ = 6.0 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Em Lipatova *et al.* (1980) foi determinado a partir da reacção dos compostos modelo *n*-butilfenil uretano e isocianato de fenilo que a 70 C a constante de equilíbrio da reacção de formação de alofanatos é da ordem de $K_{eq} = 6.5 \text{ dm}^3/\text{mol}$, sendo o valor da constante cinética da reacção directa $k_{IU}^+ = 3.5 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A reacção de formação de alofanatos a partir de diferentes isocianatos e poliois foi estudada por Sebenik *et al.* (1986) tendo sido determinadas a 130 C constantes cinéticas da reacção directa de formação de alofanatos na gama de $k_{IU}^+ = 35 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ até $k_{IU}^+ = 69 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O limite inferior

corresponde à reacção do MDI com dietileno glicol e o limite superior ao caso do isocianato de fenilo com etileno glicol.

No trabalho de Spirkova *et al.* (1987) foi feita a determinação das constantes cinéticas e de equilíbrio da reacção de formação de alofanatos nas temperaturas de 90 C e 120 C. Foram feitas medições com diferentes razões molares iniciais de grupos isocianato e hidroxilos (isocianato de fenilo e 1-butanol) e na presença de um catalisador (dilaurato de dimetilestanho IV). Os valores das constantes cinéticas e constantes de equilíbrio determinadas a ambas as temperaturas apresentam variações com a razão inicial de grupos funcionais usada. O próprio valor da constante de equilíbrio varia conforme determinado a partir das concentrações de equilíbrio ou das constantes cinéticas. A 90 C foram determinados valores da constante de equilíbrio entre $K_{eq} = 0.09 \text{ dm}^3/\text{mol}$ e $K_{eq} = 0.34 \text{ dm}^3/\text{mol}$ e a 120 C entre $K_{eq} = 0.13 \text{ dm}^3/\text{mol}$ e $K_{eq} = 0.20 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Neste trabalho foi também determinado que a constante cinética e de equilíbrio da reacção de formação de biuretos a partir de isocianatos e ureias é superior à da formação de alofanatos.

A estabilidade térmica e hidrolítica dos alofanatos e biuretos produzidos nas reacções do isocianato de fenilo com 1-butanol na presença do mesmo catalisador foi novamente estudada por Spirkova (1990). Os resultados do trabalho anterior foram na generalidade confirmados, com excepção apenas na constante cinética a 120 C de formação e dissociação dos biuretos para as quais foram determinados valores cerca de dez vezes superiores aos do trabalho anterior. Qualitativamente, foi determinado que a temperaturas elevadas, a presença de um catalisador e mesmo vestígios de água pode influenciar a estabilidade dos produtos de reacção do fenil isocianato.

Das dificuldades encontradas por diversos autores na caracterização quantitativa das diversas reacções secundárias dos isocianatos, resulta a necessidade do uso de informação acerca das velocidades relativas das diversas reacções envolvidas no processo, e não do seu valor absoluto. Por exemplo, a reacção de formação de grupos uretano a partir de um isocianato com um álcool é mais rápida do que a de formação de alofanatos. Por outro lado, a reacção de formação de alofanatos é um processo de equilíbrio cuja constante aumenta com a diminuição da temperatura. Não é no entanto possível definir os contornos entre a reversibilidade ou irreversibilidade desta reacção.

Na secção anterior foi descrita a estrutura ramificada de um poliuretano segmentado devido à formação de alofanatos formados irreversivelmente. Nesta secção, pretende-se fazer uma análise paralela mas considerando a conhecida (pelo menos a temperaturas elevadas) reversibilidade da reacção de formação de alofanatos. Comparações de algumas propriedades

físicas dos poliuretanos segmentados previstas por estes dois métodos poderão eventualmente ser úteis na clarificação destes aspectos.

A descrição da estrutura ramificada de um poliuretano segmentado por um modelo de equilíbrio será feita através da Teoria dos Processos Ramificados (TBP). Por ser uma situação que ocorre frequentemente nos processos industriais, na adaptação aqui feita, foi considerada a possibilidade de existência de grupos hidroxilo pertencentes a um extensor de cadeia para além dos do polioli. O tratamento deste sistema pela teoria dos processos ramificados aqui apresentado é uma extensão do trabalho de Dusek *et al.* (1990) em que a mesma análise foi considerada na policondensação de um diisocianato, apenas com um pré-polímero.

A rede formada na reticulação do poliuretano pode ser descrita como sendo um processo de crescimento em que certos fragmentos estruturais se combinam entre si. Na tabela 3.3.4 estão descritos os fragmentos considerados na descrição da policondensação de um diisocianato com um pré-polímero e um diol curto. Os motivos repetitivos pertencentes ao diisocianato, diol curto e pré-polímero são designados, tal como no método estequiométrico, respectivamente por X_1 , X_2 e X_3 . Como habitualmente, V_{ij} representa uma ligação entre o motivo i e o motivo j , no sentido de i para j . O diisocianato inicial pode ser dividido em duas partes simétricas, monofuncionais, em que cada uma delas funciona como um fragmento individual que transporta sempre consigo o motivo aqui também designado por X_1 .

Para este sistema, a escolha das conversões dos grupos hidroxilo e fracções molares para os restantes fragmentos, para seguir a sua evolução ao longo da reacção é conveniente pois facilita a formulação da teoria dos processos ramificados, como adiante se verá. Na tabela 3.3.5 está representada a designação aqui adoptada para cada fragmento que é necessário distinguir.

As fracções molares dos fragmentos provenientes do diisocianato são normalizadas pela seu número total, verificando-se portanto a relação (3.3.41).

$$a_i + u_p + u_e + a_p + a_e = 1 \quad (3.3.41)$$

A função geradora de probabilidades descreve a distribuição de estados de cada unidade, considerada como raiz, no que diz respeito ao tipo e número de ligações que partem dessa unidade. Em Dusek *et al.* (1990) foi considerada a possibilidade do polioli poder não ser exactamente bifuncional, admitindo-se a existência de uma pequena fracção monofuncional. As respectivas fracções molares dos dois tipos de polioli verificam também a relação:

$$\phi_{f1} + \phi_{f2} = 1 \quad (3.3.42)$$

Em que ϕ_{f1} e ϕ_{f2} representam as frações molares de poliol monofuncional e bifuncional, respectivamente.

Tabela 3.3.4 Fragmentos estruturais considerados na descrição (teoria dos processos ramificados) da estrutura ramificada dos poliuretanos segmentados devido à formação de alofanatos.

Unidade	Estrutura química e tipo de ligações
Isocianato	$\cdots \cdots X_1 \xleftarrow{V_{11}} X_1 - \text{NCO}$
Grupo hidroxilo convertido, pertencente ao diol curto	$\xleftarrow{V_{21}} \text{O} - X_2 - \cdots \cdots$
Grupo hidroxilo convertido, pertencente ao diol pré-polímero	$\xleftarrow{V_{31}} \text{O} - X_3 - \cdots \cdots$
Grupo uretano ligado ao diol curto	$\cdots \cdots X_1 \xleftarrow{V_{11}} X_1 - \text{NHCO} \xrightarrow{V_{12}} \text{O} - X_2 \cdots \cdots$
Grupo uretano ligado ao pré-polímero	$\cdots \cdots X_1 \xleftarrow{V_{11}} X_1 - \text{NHCO} \xrightarrow{V_{13}} \text{O} - X_3 \cdots \cdots$
Grupo alofanato ligado ao diol curto	$\begin{array}{c} \cdots \cdots X_1 \xleftarrow{V_{11}} X_1 - \text{NCO} \xrightarrow{V_{12}} \text{O} - X_2 \cdots \cdots \\ \\ \text{COHN} \xrightarrow{V_{11}} X_1 \cdots \cdots \end{array}$
Grupo alofanato ligado ao pré-polímero	$\begin{array}{c} \cdots \cdots X_1 \xleftarrow{V_{11}} X_1 - \text{NCO} \xrightarrow{V_{13}} \text{O} - X_3 \cdots \cdots \\ \\ \text{COHN} \xrightarrow{V_{11}} X_1 \cdots \cdots \end{array}$

Desta forma, a função geradora de probabilidades para o poliol é dada por:

$$\bar{F}_0^3(\varphi) = \phi_{f1}(1 - p_3 + p_3\varphi_{31}) + \phi_{f2}(1 - p_3 + p_3\varphi_{31})^2 \quad (3.3.43)$$

A primeira parcela diz respeito à fracção do poliál monofuncional e a segunda à fracção bifuncional. O vector φ é constituído pelas variáveis auxiliares da PGF, que indicam o número e tipo de ligação. Assim, por exemplo φ_{31} indica a existência de uma ligação da unidade \mathbf{X}_3 para a unidade \mathbf{X}_1 . De uma forma geral, o coeficiente de φ_{kl}^m na PGF de um fragmento representa a probabilidade de existirem m ligações, da unidade \mathbf{X}_k para \mathbf{X}_l quando esse fragmento é a raiz de árvore genealógica.

Tabela 3.3.5 Designação dos fragmentos estruturais considerados na descrição de poliuretanos segmentados com formação de alofanatos.

Unidade	Designação	Fracção molar	Conversão
Isocianato	\mathbf{A}_1	a_1	
Hidroxilo do diál curto	\mathbf{A}_2		p_2
Hidroxilo do poliál	\mathbf{A}_3		p_3
Uretano ligado ao diál curto	\mathbf{U}_e	u_e	
Uretano ligado ao poliál	\mathbf{U}_p	u_p	
Alofanato ligado ao diál curto	\mathbf{A}_e	a_e	
Alofanato ligado ao poliál	\mathbf{A}_p	a_p	

O extensor de cadeia é bifuncional e portanto:

$$\bar{F}_0^2(\varphi) = (1 - p_2 + p_2\varphi_{21})^2 \quad (3.3.44)$$

A PGF para os motivos do tipo \mathbf{X}_1 é calculada considerando um motivo deste tipo na raiz de uma árvore genealógica e analisando as ligações que daí advêm.

$$\bar{F}_0^1(\varphi) = a_1\varphi_{11} + u_e\varphi_{12}\varphi_{11} + u_p\varphi_{13}\varphi_{11} + a_e\varphi_{12}^2 + a_p\varphi_{13}^2 \quad (3.3.45)$$

Quando um motivo se encontra numa geração $g > 0$, no cálculo da sua PGF é necessário atender às suas ligações à geração anterior. Assim, para um motivo do poliál numa geração superior, é sabido neste caso que está ligado à geração anterior através de um motivo do

isocianato, existindo portanto uma ligação do tipo V_{13} . Para o motivo X_3 resta a possibilidade de estar ligado (ou não) à geração posterior por uma ligação V_{31} (caso bifuncional) ou não ter mais ligações para as gerações posteriores (caso monofuncional). Desta forma, a sua PGF para uma geração $g > 0$ é:

$$\bar{F}_1^{13}(\varphi) = \frac{\phi_{f1}}{\phi_{f1} + 2\phi_{f2}} + \frac{2\phi_{f2}}{\phi_{f1} + 2\phi_{f2}}(1 - p_3 + p_3\varphi_{31}) \quad (3.3.46)$$

O termo $\frac{\phi_{f1}}{\phi_{f1} + 2\phi_{f2}}$ representa a probabilidade do motivo do polioli na geração $g > 0$ ser monofuncional, não tendo portanto ligação à geração seguinte. Para os motivos bifuncionais $\frac{2\phi_{f2}}{\phi_{f1} + 2\phi_{f2}}(1 - p_3)$ representa a probabilidade do segundo hidroxilo não ter reagido e $\frac{2\phi_{f2}}{\phi_{f1} + 2\phi_{f2}}p_3$ a probabilidade de ter reagido estando portanto ligado à geração seguinte. Na figura 3.3.29 estão representadas esquematicamente as possibilidades anteriormente descritas.

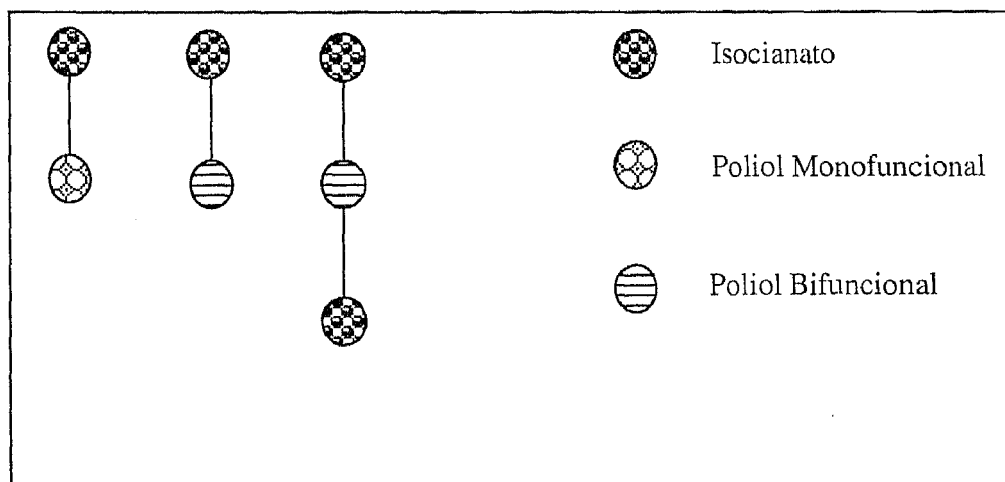


Figura 3.3.29 Representação esquemática das possibilidades de ligação para motivos do polioli a uma geração $g > 0$.

Fazendo um raciocínio análogo para os motivos do extensor obtém-se:

$$\bar{F}_1^{12}(\varphi) = 1 - p_2 + p_2\varphi_{21} \quad (3.3.47)$$

Da mesma forma, pode estabelecer-se a PGF para os motivos do diisocianato numa geração $g > 0$. O diagrama de árvore de algumas possibilidades de ligação deste tipo de unidades está representado na figura 3.3.30. No caso em que o motivo está ligado na geração

anterior a outro motivo isocianato, cinco situações diferentes podem verificar-se nas ligações para a geração seguinte, o que resulta na seguinte PGF:

$$\bar{F}_1^{11}(\varphi) = \frac{a_i + u_e \varphi_{12} + u_p \varphi_{13} + 2a_e \varphi_{12} \varphi_{11} + 2a_p \varphi_{13} \varphi_{11}}{a_i + u_p + u_e + 2a_p + 2a_e} \quad (3.3.48)$$

Como um motivo do isocianato pode, na geração anterior, estar ligado também a motivos de polioli ou extensor, existem mais duas distribuições de probabilidades, uma para cada caso:

$$\bar{F}_1^{21}(\varphi) = \frac{u_e \varphi_{11} + a_e \varphi_{11}^2}{u_e + a_e} \quad (3.3.49)$$

$$\bar{F}_1^{31}(\varphi) = \frac{u_p \varphi_{11} + a_p \varphi_{11}^2}{u_p + a_p} \quad (3.3.50)$$

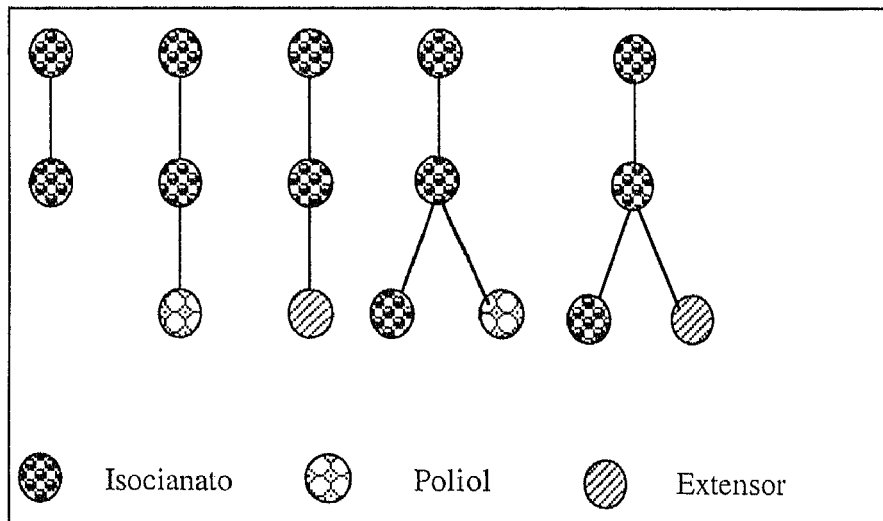


Figura 3.3.30 Representação esquemática para motivos do isocianato de uma geração $g > 0$, quando ligados a um motivo do mesmo tipo na geração anterior.

A determinação do ponto de gel corresponde pela teoria clássica dos processos ramificados à resolução da seguinte condição:

$$D = \det \left(\delta_{ij}^{kl} - \frac{\partial \bar{F}_i^{kl}}{\partial \varphi_{ij}} \Big|_{\varphi=1} \right) = 0 \quad (3.3.51)$$

Sendo δ_{ij}^{kl} o delta de Kronecker definido como habitualmente por:

$$\delta_{ij}^{kl} = \begin{cases} 1 & \text{se } ij = kl \\ 0 & \text{se } ij \neq kl \end{cases} \quad (3.3.52)$$

Calculando as derivadas necessárias obtém-se, para este caso, a seguinte condição de gelificação:

$$\begin{vmatrix} 1 - \frac{2(a_p + a_e)}{a_i + u_p + u_e + 2(a_p + a_e)} & -\frac{u_p + 2a_p}{a_i + u_p + u_e + 2(a_p + a_e)} & 0 & -\frac{u_e + 2a_e}{a_i + u_p + u_e + 2(a_p + a_e)} & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{2\phi_{f2}}{\phi_{f1} + 2\phi_{f2}} p_3 & 0 & 0 \\ -\frac{u_p + 2a_p}{u_p + a_p} & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -p_2 \\ -\frac{u_e + 2a_e}{u_e + a_e} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.3.53)$$

Desenvolvendo o determinante e manipulando algebricamente, resulta a seguinte equação:

$$a_i + u_p + u_e - p_3(f_{pw} - 1) \frac{(u_p + 2a_p)^2}{u_p + a_p} - p_2 \frac{(u_e + 2a_e)^2}{u_e + a_e} = 0 \quad (3.3.54)$$

Sendo f_{pw} a funcionalidade média em peso do poliols, definida como:

$$f_{pw} = \frac{\phi_{f1} + 4\phi_{f2}}{\phi_{f1} + 2\phi_{f2}} \quad (3.3.55)$$

Para resolver a equação (3.3.54) é necessário conhecer as conversões de grupos hidroxilo e as fracções molares dos fragmentos das diversas espécies químicas. A aproximação para descrever as reacções químicas aqui usada será a mesma que foi utilizada por Dusek *et al.* (1990). A reacção dos grupos isocianato com os hidroxilos foi considerada irreversível e a reacção dos isocianatos com os uretanos reversível. Desta forma, o controlo do sistema verifica-se pelo equilíbrio químico da reacção de formação de alofanatos.

Na figura 3.3.31 estão representadas as reacções irreversíveis dos grupos isocianato com os dois tipos de hidroxilos para formação de uretanos, sendo também apresentado o balanço às espécies químicas envolvidas nessas reacções. As fracções de fragmentos de equilíbrio de cada espécie química são calculadas de acordo com os balanços materiais escritos

para a composição do sistema nesse estado de equilíbrio, conforme está representado na figura 3.3.32.

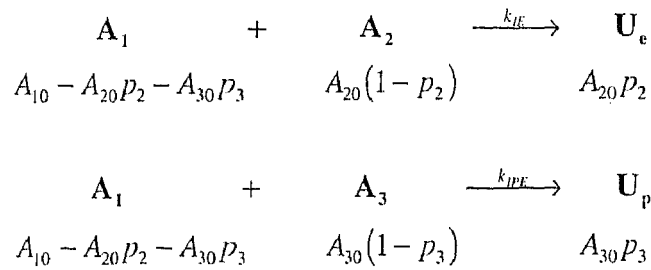


Figura 3.3.31 Reacções irreversíveis dos grupos isocianato com hidroxilos para formação de grupos uretano e respectivos balanços materiais.

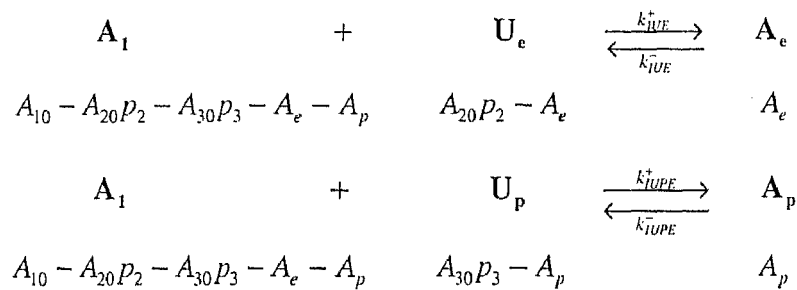


Figura 3.3.32 Reacções reversíveis dos grupos isocianato com uretanos para formação de grupos alofanato e respectivos balanços materiais.

O número total de fragmentos químicos provenientes do diisocianato não é constante ao longo da reacção, e no equilíbrio a fracção molar do fragmento isocianato é dada por:

$$a_I = \frac{A_{10} - A_{20}p_2 - A_{30}p_3 - A_p - A_e}{A_{10} - A_p - A_e} \quad (3.3.56)$$

ou:

$$a_I = \frac{1 - r_2p_2 - r_3p_3 - \phi_p - \phi_e}{1 - \phi_p - \phi_e} \quad (3.3.57)$$

Sendo ϕ_p e ϕ_e as fracções de grupos isocianato convertidos em alofanatos a partir do pré-polímero e diol curto, respectivamente.

$$\phi_p = \frac{A_p}{A_{10}} \quad (3.3.58)$$

$$\phi_e = \frac{A_e}{A_{10}} \quad (3.3.59)$$

As fracções dos restantes fragmentos relacionam-se com os mesmos parâmetros da seguinte forma:

$$u_e = \frac{r_2 p_2 - \phi_e}{1 - \phi_p - \phi_e} \quad (3.3.60)$$

$$u_p = \frac{r_3 p_3 - \phi_p}{1 - \phi_p - \phi_e} \quad (3.3.61)$$

$$a_e = \frac{\phi_e}{1 - \phi_p - \phi_e} \quad (3.3.62)$$

$$a_p = \frac{\phi_p}{1 - \phi_p - \phi_e} \quad (3.3.63)$$

As constantes de equilíbrio de cada reacção serão definidas a partir da fracção de fragmentos isocianato, uretano e alofanato no equilíbrio (Dusek *et al.*, 1990):

$$K_{eqe} = \frac{a_e}{a_I u_e} \quad (3.3.64)$$

$$K_{eqp} = \frac{a_p}{a_I u_p} \quad (3.3.65)$$

Não existindo nenhuma evidência para que se considerem diferentes as constantes de equilíbrio das duas reacções de formação de alofanatos, será tomada a igualdade:

$$K_{eq} = K_{eqp} = K_{eqe} \quad (3.3.66)$$

Nestas condições, verifica-se a relação:

$$\phi_e = \frac{r_2 p_2}{r_3 p_3} \phi_p \quad (3.3.67)$$

Substituindo este resultado na equação (3.3.64) e resolvendo a equação algébrica resultante, obtém-se uma expressão que permite calcular as fracções molares de fragmentos no estado de equilíbrio:

$$\phi_p = \frac{1 - \sqrt{1 - 4(r_2 p_2 + r_3 p_3)(1 - r_2 p_2 - r_3 p_3) \frac{K_{eq}}{1 + K_{eq}}}}{2 \left(1 + \frac{r_2 p_2}{r_3 p_3} \right)} \quad (3.3.68)$$

A correspondente conversão de grupos isocianato é calculada de:

$$p_1 = r_2 p_2 + r_3 p_3 + \phi_p + \phi_e \quad (3.3.69)$$

Na figura (3.3.33) está representada a conversão final de grupos isocianato em função da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos para diferentes valores da constante de equilíbrio e para conversão total de grupos hidroxilos. Quando se aumenta a constante de equilíbrio, como era de esperar, as curvas convergem para um limite correspondente ao modelo irreversível ($K_{eq} = \infty$). As previsões obtidas para a conversão de grupos isocianato pelo modelo de equilíbrio com o valor $K_{eq} = 100$ são bastante próximas das do modelo irreversível, principalmente para razões iniciais elevadas de grupos isocianato.

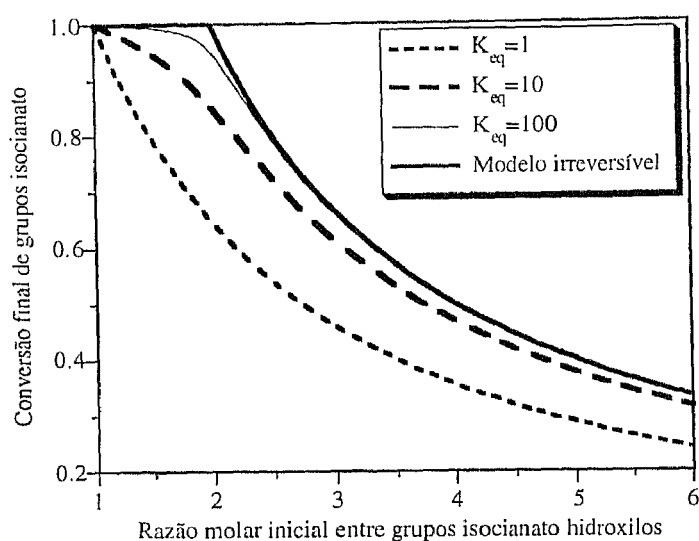


Figura 3.3.33 Conversão final de grupos isocianato para diferentes razões molares iniciais entre grupos isocianato e hidroxilo (ϕ_{NCO}). Comparação entre a previsão do modelo irreversível com as do modelo de equilíbrio a diferentes valores da constante de equilíbrio.

Na figura (3.3.34) está representada a zona de gelificação do sistema prevista pelo modelo de equilíbrio e pelo modelo irreversível. A conversão de gelificação calculado pelo modelo de equilíbrio é independente do valor da constante de equilíbrio da reacção de formação de alofanatos, tal como era de esperar. Esta previsão coincide com a do modelo irreversível quando a razão de reactividade de formação de alofanatos considerada neste modelo é baixa. Quando o controlo do sistema é principalmente cinético (altos valores de reactividade dos alofanatos), verificam-se diferenças na previsão do ponto de gelificação principalmente na zona de estequiometria entre isocianatos e hidroxilos.

As probabilidades de extinção u_{kl} são calculadas a partir das funções geradoras de probabilidades, de acordo com a teoria dos processos ramificados:

$$u_{13} = \bar{F}_1^{13}(u) = \frac{\phi_{f1}}{\phi_{f1} + 2\phi_{f2}} + \frac{2\phi_{f2}}{\phi_{f1} + 2\phi_{f2}}(1 - p_3 + p_3 u_{31}) \quad (3.3.70)$$

$$u_{12} = \bar{F}_1^{12}(u) = 1 - p_2 + p_2 u_{21} \quad (3.3.71)$$

$$u_{11} = \bar{F}_1^{11}(u) = \frac{a_I + u_e u_{12} + u_p u_{13} + 2a_e u_{12} u_{11} + 2a_p u_{13} u_{11}}{a_I + u_p + u_e + 2a_p + 2a_e} \quad (3.3.72)$$

$$u_{21} = \bar{F}_1^{21}(u) = \frac{u_e u_{11} + a_e u_{11}^2}{u_e + a_e} \quad (3.3.73)$$

$$u_{31} = \bar{F}_1^{31}(u) = \frac{u_p u_{11} + a_p u_{11}^2}{u_p + a_p} \quad (3.3.74)$$

A este cálculo, está associada a resolução de um sistema de equações algébricas não lineares que pode ser resolvido usando por exemplo o método de Newton-Rapshon. No entanto, se o sistema se resolver sequencialmente transforma-se numa equação a uma só variável e portanto resolúvel através de um método mais simples (método das bissecções por exemplo). Na figura 3.3.35 estão representadas as probabilidades de extinção calculadas para diferentes razões molares iniciais entre isocianatos e hidroxilos ϕ_{NCO} em sistemas com razão molar constante entre diol curto e pré-polímero. Foi no entanto admitido (de modo a calcular as propriedades finais do polímero) que no equilíbrio a conversão de grupos hidroxilo é total, e neste caso, as probabilidades de extinção de ligações partindo do extensor ou poliol são obviamente iguais. Quando se aumenta a constante de equilíbrio, a zona em que se podem formar ligações com continuação infinita alarga-se devido ao facto de o equilíbrio se deslocar no sentido da formação de alofanatos com os grupos isocianato por reagir.

A fracção de sol é composta por unidades que não têm ligações com continuação infinita, podendo portanto o seu peso ser calculado a partir da soma do peso de todas as unidades com continuação finita:

$$m_S = n_I M_I u_{11} + n_e M_e u_{21}^2 + n_{pE} M_{pE} (\phi_{f1} u_{31} + \phi_{f2} u_{31}^2) + n_{ue} M_{ue} u_{11} u_{12} + n_{up} M_{up} u_{11} u_{13} \\ + n_{ae} M_{ae} u_{11}^2 u_{12} + n_{ap} M_{ap} u_{11}^2 u_{13} \quad (3.3.75)$$

Sendo M_i a massa molecular atribuída ao fragmento i e n_i o número de moles desse fragmento. Dividindo a massa de sol pela massa total, obtém-se a fracção mássica de sol:

$$w_s = 1 - w_G = \frac{m_s}{m_T} \quad (3.3.76)$$

A massa total do sistema é calculada da relação:

$$m_T = n_I M_I + n_e M_e + n_{PE} M_{PE} + n_{up} M_{up} + n_{ue} M_{ue} + n_{ap} M_{ap} + n_{ae} M_{ae} \quad (3.3.77)$$

A fracção de sol deve ser expressa em termos de fracções de fragmentos, dado que são as variáveis usadas para descrever o sistema. Para isso basta dividir ambos os membros da equação (3.3.76) pelo número total de fragmentos que é dado por:

$$n_f = n_I + n_{up} + n_{ue} + n_{ap} + n_{ae} \quad (3.3.78)$$

Resultam então as relações procuradas:

$$\begin{aligned} \frac{m_s}{n_f} = & a_I M_I u_{11} + \frac{r_2}{2(1 - \phi_p - \phi_e)} M_e u_{21}^2 + \frac{r_3}{f_{pn}(1 - \phi_p - \phi_e)} M_{PE} (\phi_{f1} u_{31} + \phi_{f2} u_{31}^2) \\ & + u_e M_{ue} u_{11} u_{12} + u_p M_{up} u_{11} u_{13} + a_e M_{ae} u_{11}^2 u_{12} + a_p M_{ap} u_{11}^2 u_{13} \end{aligned} \quad (3.3.79)$$

$$\begin{aligned} \frac{m_T}{n_f} = & a_I M_I + \frac{r_2}{f_{pn}(1 - \phi_p - \phi_e)} M_e + \frac{r_3}{2(1 - \phi_p - \phi_e)} M_{PE} + u_p M_{up} + \\ & u_e M_{ue} + a_p M_{ap} + a_e M_{ae} \end{aligned} \quad (3.3.80)$$

Note-se que as moléculas de pré-polímero e diol curto não são contabilizadas como fragmentos, permanecendo portanto em número constante ao longo da reacção. Nesta equação f_{pn} representa a funcionalidade média em número do pré-polímero.

Na figura 3.3.36 está representada a fracção final de gel em função da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos para diferentes valores da constante de equilíbrio da reacção de formação de alofanatos. Quando se aumenta o valor desta constante, a zona de gelificação prevista pelo modelo de equilíbrio aproxima-se da previsão do modelo irreversível com baixa reactividade dos grupos uretano, tal como era de esperar.

Como foi anteriormente referido, a concentração de cadeias elasticamente activas (EANC) do gel, calcula-se através do número de junções elasticamente activas (EANJ) que são as unidades a partir das quais partem pelo menos três ligações com continuação infinita. Cada cadeia com continuação infinita que sai de uma EANJ contribui metade para o número de EANC. No caso presente, apenas os grupos alofanato podem contribuir para as EANC uma vez que só destas unidades podem partir três ligações com continuação infinita, tal como se encontra representado na figura 3.3.37.

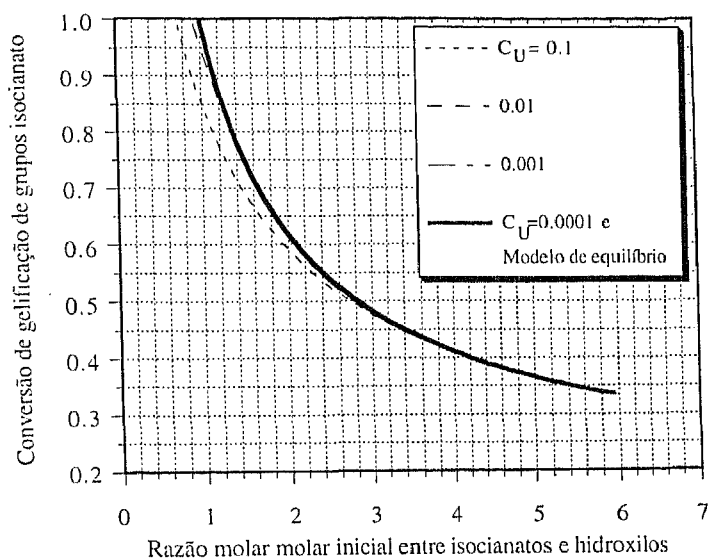


Figura 3.3.34 Conversão de grupos isocianato no ponto de gelificação para diferentes razões molares iniciais entre grupos isocianato e hidroxilo (ϕ_{NCO}). Comparação entre as previsões de modelo irreversível com diferentes reactividades dos grupos uretano (C_U) com a do modelo de equilíbrio.

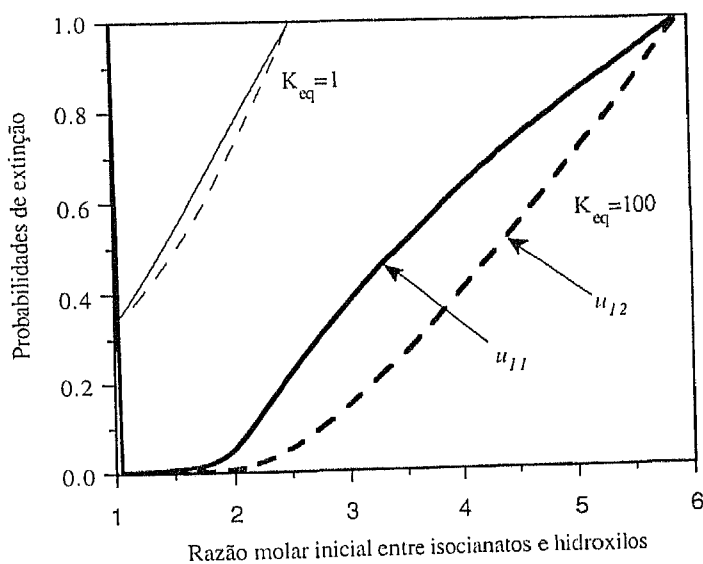


Figura 3.3.35 Probabilidades de extinção em função da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos (ϕ_{NCO}). Conversão total de grupos hidroxilo e razão constante entre pré-polímero e diol curto $\phi_{PE} = 0.65$.

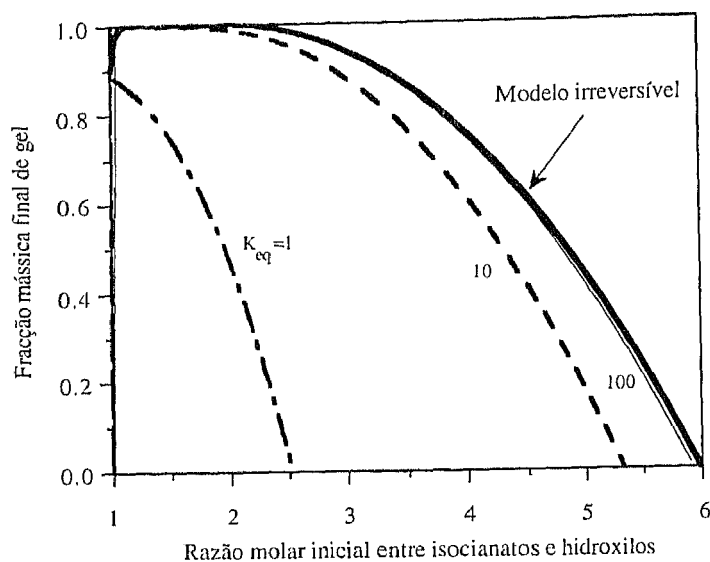


Figura 3.3.36 Fracção final de gel em função da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos (ϕ_{NCO}). Conversão total de grupos hidroxilo e razão constante entre pré-polímero e diol curto $\phi_{PE} = 0.65$. Comparação entre previsões do modelo de equilíbrio e modelo irreversível.

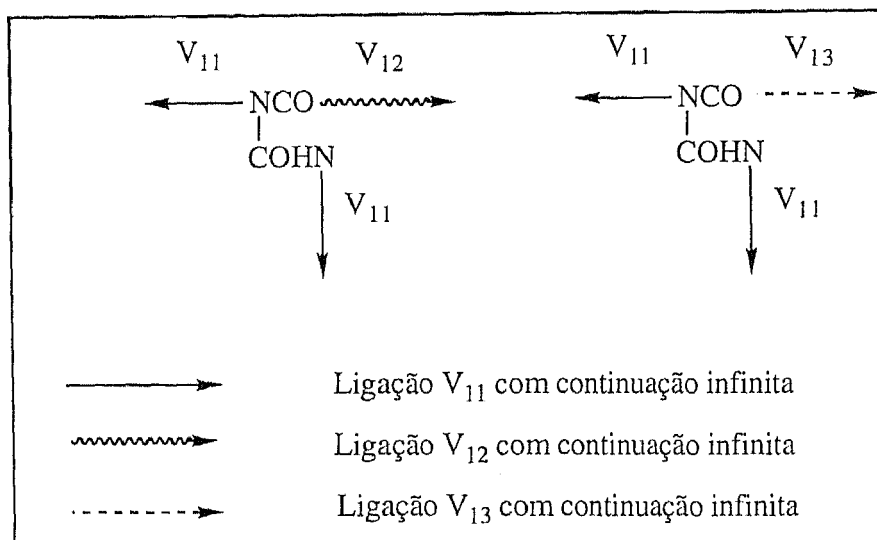


Figura 3.3.37 Representação esquemática das junções elasticamente activas (EANJ) que é possível encontrar num poliuretano segmentado com formação de alofanatos.

Desta forma, o número de EANC por número total de fragmentos (incluindo poliols e extensor de cadeia) é dado por:

$$N_{EANC} = \frac{3}{2} \frac{n_f}{n_f + n_e + n_{PE}} \left[a_e (1 - u_{11})^2 (1 - u_{12}) + a_p (1 - u_{11})^2 (1 - u_{13}) \right] \quad (3.3.81)$$

podendo estabelecer-se a seguinte relação:

$$\frac{n_f}{n_f + n_e + n_{PE}} = \frac{1}{1 + \frac{r_2}{2(1 - \phi_p - \phi_e)} + \frac{r_3}{f_{pm}(1 - \phi_p - \phi_e)}} \quad (3.3.82)$$

Quando o número de alofanatos formados pelas reacções secundárias se torna elevado, a equação (3.2.81) pode deixar de ser válida (Dusek *et al.*, 1990) dado que algumas das cadeias consideradas como EANC deixam de o ser porque são formadas por unidades “duras” provenientes do diisocianato e que por esta razão não se devem considerar como elasticamente activas. Na figura 3.3.38 está representada um exemplo típico de cadeias deste tipo. Uma cadeia com continuação infinita só deve ser considerada efectiva se na sua continuação estiver uma unidade de pré-polímero ou extensor de cadeia (unidades “flexíveis”). Se na continuação dessa cadeia estiver uma outra EANC formada por uma unidade “dura”, a sua contribuição para as EANC deve ser considerada nula.

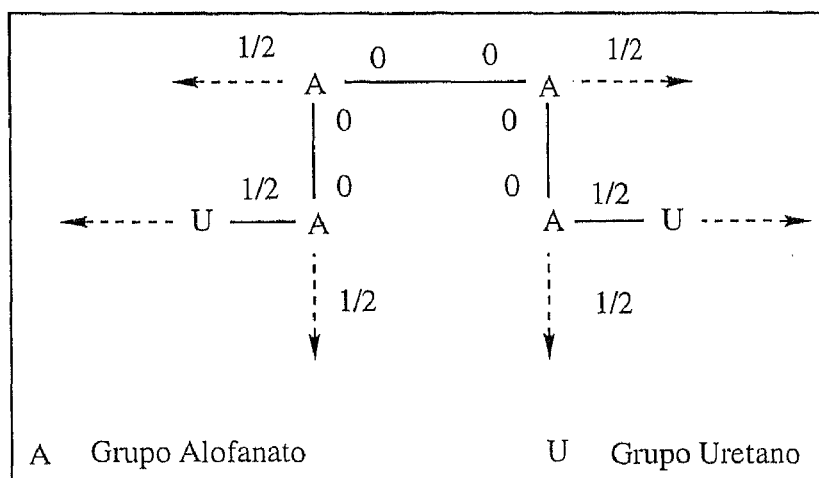


Figura 3.3.38 Cadeias com continuação infinita que não devem ser contabilizadas para as EANC num poliuretano segmentado com formação de alofanatos.

Uma cadeia com continuação infinita é também considerada elasticamente activa se seguir para uma unidade flexível via uma *sequência de unidades duras efectivamente não ramificada* definida como sendo uma sequência de unidades com exactamente duas ligações com continuação infinita. Uma sequência deste tipo está representada na figura 3.3.39. Na figura 3.3.40 está representado o efeito das sequências de unidades duras efectivamente não ramificadas no número de EANC para um caso típico na formação de alofanatos. O número de

EANC é desta forma, menor do que o previsto pela equação (3.3.81) pelo facto de nem todas as cadeias com continuação infinita que saem de uma EANJ poderem ser consideradas efectivas.

A função geradora de probabilidades para fragmentos duros com continuação infinita pode ser obtida da equação (3.3.45) fazendo a seguinte mudança de variável:

$$\varphi_{11} = u_{11} + (1 - u_{11})\zeta \quad (3.3.83)$$

$$\varphi_{12} = u_{12} + (1 - u_{12})\zeta \quad (3.3.84)$$

$$\varphi_{13} = u_{13} + (1 - u_{13})\zeta \quad (3.3.85)$$

Em que a variável ζ está agora associada ao número de ligações com continuação infinita de cada unidade.

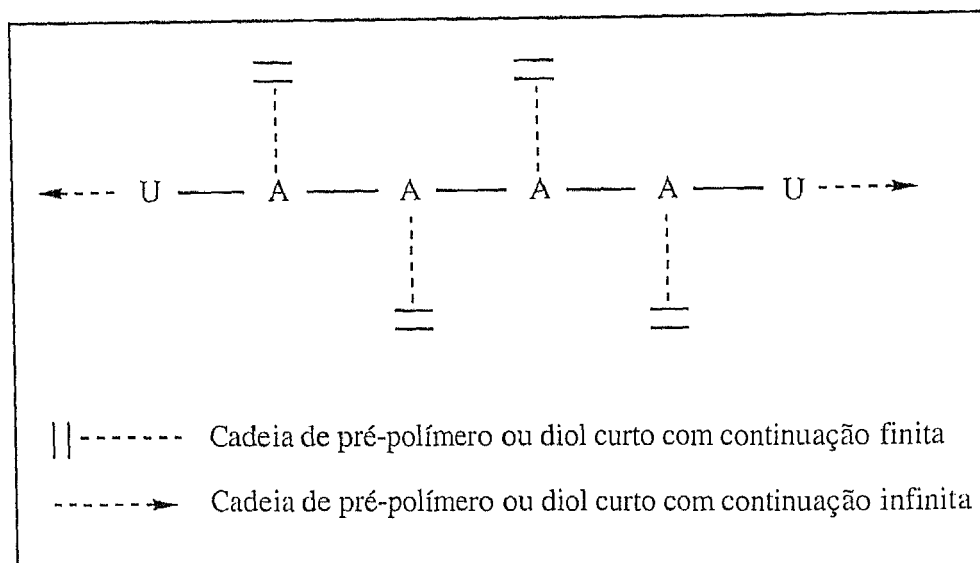


Figura 3.3.39 Sequência de unidades duras efectivamente não ramificada num poliuretano segmentado com formação de alofanatos.

A equação resultante desta substituição não é aqui reproduzida porque é bastante extensa e a informação que dela se pode extrair pode ser também obtida através de raciocínios probabilísticos simples. Consideremos uma sequência de unidades duras composta por unidades com duas ou três ligações com continuação infinita (ver figura 3.3.37). As fracções molares dos fragmentos pertencentes a este tipo de sequências pode ser obtida dos coeficientes em ζ^2 e ζ^3 na equação resultante da substituição anterior. Distinguem-se oito tipos de unidades, cujas fracções molares são:

$$u_{e2} = u_e(1 - u_{11})(1 - u_{12}) \quad (3.3.86)$$

$$u_{p2} = u_p(1 - u_{11})(1 - u_{13}) \quad (3.3.87)$$

$$a_{e21} = a_e(1 - u_{11})^2 u_{12} \quad (3.3.88)$$

$$a_{p21} = a_p(1 - u_{11})^2 u_{13} \quad (3.3.89)$$

$$a_{e22} = 2a_e(1 - u_{11})(1 - u_{12})u_{11} \quad (3.3.90)$$

$$a_{p22} = 2a_p(1 - u_{11})(1 - u_{13})u_{11} \quad (3.3.91)$$

$$a_{e3} = a_e(1 - u_{11})^2(1 - u_{12}) \quad (3.3.92)$$

$$a_{p3} = a_p(1 - u_{11})^2(1 - u_{13}) \quad (3.3.93)$$

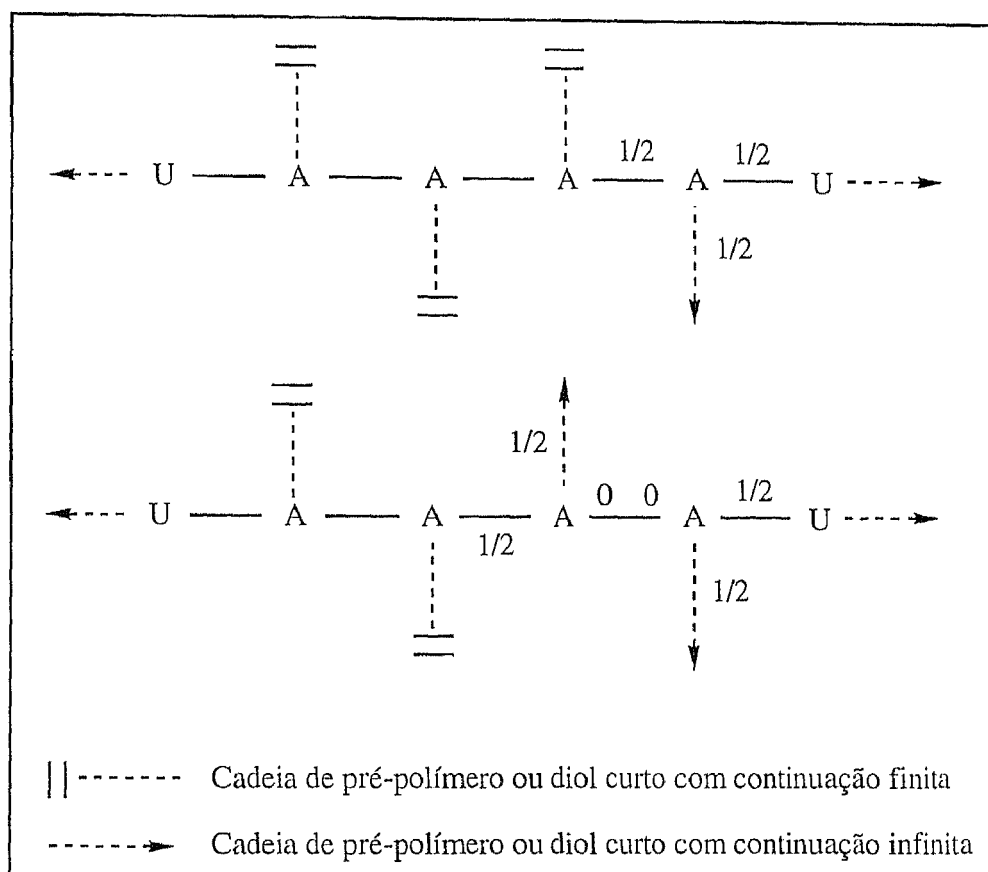


Figura 3.3.40 Efeito das seqüências de unidades duras efectivamente não ramificadas no número de EANC de um poliuretano segmentado com formação de alofanatos.

Uma sequência dura efectivamente não ramificada com um tamanho arbitrário é terminada por uma unidade a partir da qual parte uma cadeia flexível com continuação infinita com a seguinte probabilidade:

$$\Psi_1 = \frac{u_{p2} + u_{e2} + a_{p22} + a_{e22}}{2(a_{p21} + a_{e21}) + u_{p2} + u_{e2} + a_{p22} + a_{e22} + 3(a_{p3} + a_{e3})} \quad (3.3.94)$$

O cálculo desta probabilidade resulta da análise do tipo de ligações que cada fragmento considerado anteriormente pode ter numa sequência dura efectivamente não ramificada com um tamanho qualquer, tal como se encontra representado na figura 3.3.41.

A probabilidade da sequência terminar por uma EANJ é calculada por:

$$\Psi_2 = \frac{3(a_{p3} + a_{e3})}{2(a_{p21} + a_{e21}) + u_{p2} + u_{e2} + a_{p22} + a_{e22} + 3(a_{p3} + a_{e3})} \quad (3.3.95)$$

O crescimento destas sequências verifica-se a partir dos fragmentos de alofanato com ligações duras com continuação infinita e ligação flexível finita (ver figura 3.3.41), sendo a probabilidade de um fragmento deste tipo pertencer a uma sequência dada por:

$$\Psi_3 = \frac{2(a_{p21} + a_{e21})}{2(a_{p21} + a_{e21}) + u_{p2} + u_{e2} + a_{p22} + a_{e22} + 3(a_{p3} + a_{e3})} \quad (3.3.96)$$

Desta forma, cada tamanho de sequência tem associada uma probabilidade de existência que pode ser calculada de:

$$\chi(n_s) = (\Psi_3)^{n_s} \quad (3.3.97)$$

Uma ligação dura com continuação infinita que sai de uma EANJ, deve contar para as EANC se na sua continuação estiver uma sequência de unidades duras efectivamente não ramificada (com qualquer tamanho) que termine numa ligação flexível, e portanto com a seguinte probabilidade:

$$\Psi_4 = \Psi_1 \sum_{n_s=0}^{\infty} \chi(n_s) = \frac{\Psi_1}{\Psi_1 + \Psi_2} \quad (3.3.98)$$

Por outro lado, essa ligação não deve ser contada para as EANC se na sua continuação estiver outra EANJ, ou seja com uma probabilidade de:

$$\Psi_5 = \Psi_2 \sum_{n_s=0}^{\infty} \chi(n_s) = \frac{\Psi_2}{\Psi_1 + \Psi_2} \quad (3.3.99)$$

Pode agora ser estabelecida a função geradora de probabilidades para as EANJ, em termos das ligações que efectivamente contam para as EANC:

$$\bar{T}(\zeta) = (a_{p3} + a_{e3})(1 - \Psi_4 + \Psi_4 \zeta)^2 \zeta \quad (3.3.100)$$

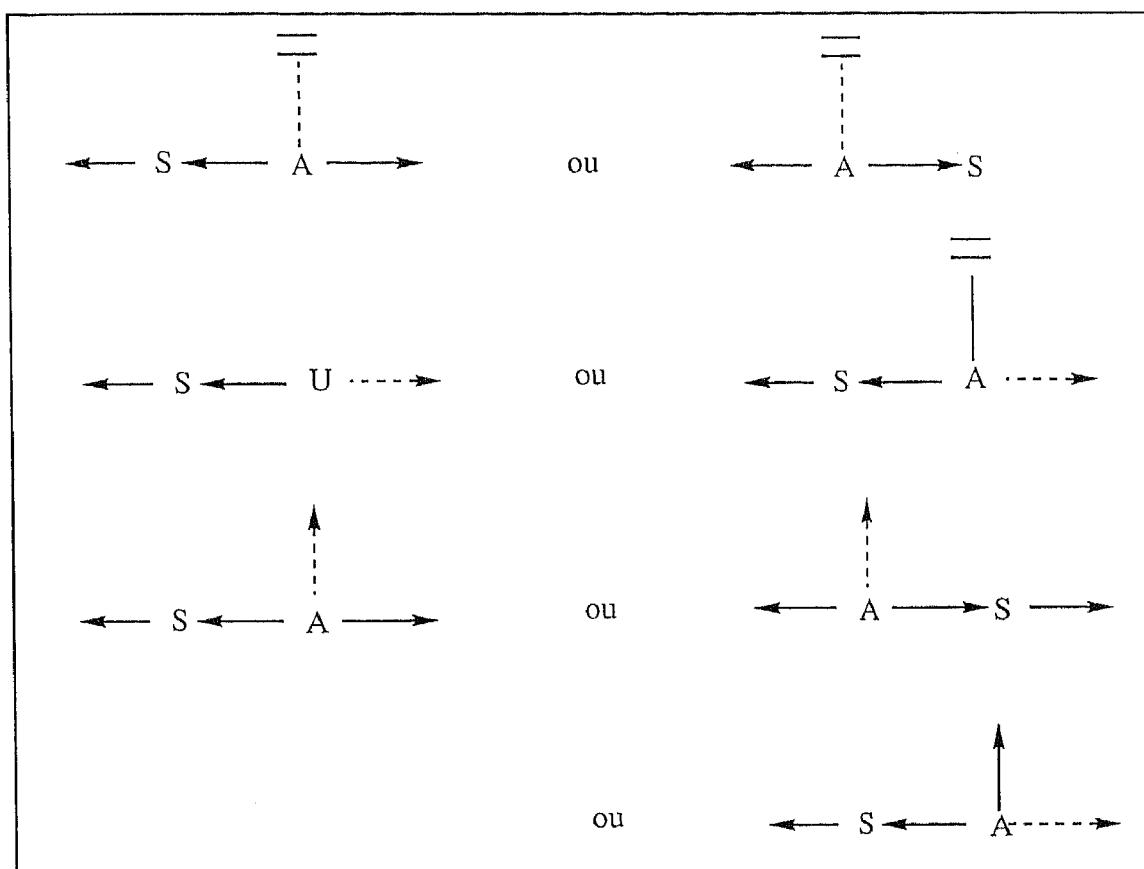


Figura 3.3.41 Fragmentos que podem terminar sequências de unidades duras efectivamente não ramificadas (S) com um tamanho arbitrário.

Sendo o número de EANC por número total de fragmentos dado agora por:

$$N_{EANC}^C = \frac{1}{2} \frac{n_f}{n_f + n_e + n_{PE}} \frac{\partial \bar{T}(\zeta)}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} = \frac{1}{2} \frac{n_f}{n_f + n_e + n_{PE}} (a_{p3} + a_{e3})(1 + 2\Psi_4) \quad (3.3.101)$$

Ou em termos de concentração de EANC, em moles de EANC por massa total do sistema:

$$v_e^C = \frac{1}{2} \frac{n_f}{m_T} (a_{p3} + a_{e3})(1 + 2\Psi_4) \quad (3.3.102)$$

A concentração de EANC por unidade de massa total do sistema, no caso em que todas as ligações com continuação infinita que partem das EANC são consideradas efectivas é facilmente obtida da equação (3.3.81):

$$v_e = \frac{3}{2} \frac{n_f}{m_T} (a_{p3} + a_{e3}) \quad (3.3.103)$$

Na figura 3.3.42 encontra-se representada a probabilidade de uma cadeia dura com continuação infinita contar para o número de EANC para diferentes valores da constante de equilíbrio de formação de alofanatos. Para cada constante de equilíbrio, essa probabilidade passa por um mínimo que corresponde à existência do número máximo de pontos de ramificação e portanto à formação de cadeias ramificadas de unidades duras que não devem contar para as EANC.

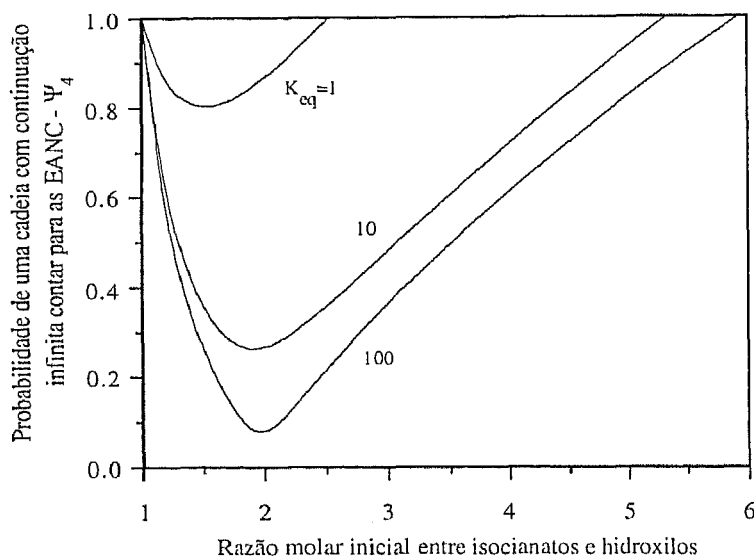


Figura 3.3.42 Probabilidade de uma cadeia dura infinita contar para as EANC em função da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos (ϕ_{NCO}). Conversão total de grupos hidroxilo e razão constante entre pré-polímero e diol curto $\phi_{PE} = 0.65$.

Nas figuras 3.3.43 e 3.3.44 está representada a concentração de EANC calculada tendo em conta a formação de núcleos duros (equação (3.3.102)) ou considerando que todas as cadeias com continuação infinita são elasticamente activas (equação (3.3.103)). O sistema químico adoptado foi uma mistura de MDI com um pré-polímero de massa molecular média 2000 e 1,6-hexanodiol. Verifica-se que a concentração de EANC em função da razão molar inicial passa por um máximo e que aumenta com a constante de equilíbrio devido ao deslocamento no sentido da formação de alofanatos e portanto de EANC. O efeito da existência

de núcleos duros é maior quando a concentração de EANC é máxima porque a probabilidade de na proximidade de uma EANJ existir outra é também elevada.

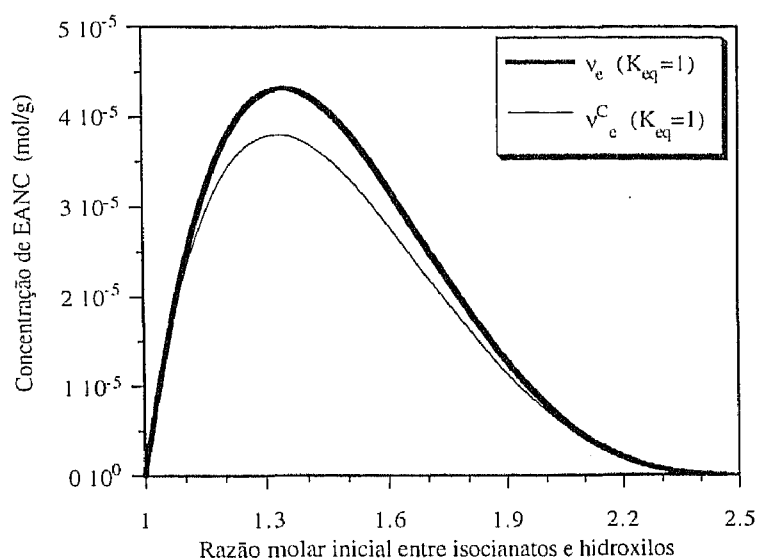


Figura 3.3.43 Concentração de EANC no equilíbrio ($K_{eq} = 1$) em função da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos (ϕ_{NCO}). Conversão total de grupos hidroxilo e razão constante entre pré-polímero e diol curto $\phi_{PE} = 0.65$. Previsões com (v_e^C) e sem (v_e) consideração da formação de núcleos duros.

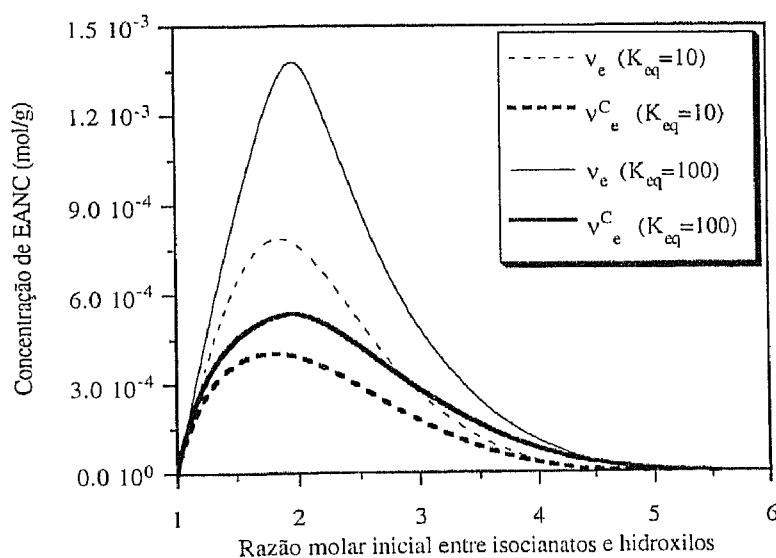


Figura 3.3.44 Concentrações de EANC no equilíbrio em função da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos (ϕ_{NCO}). Conversão total de grupos hidroxilo e razão constante entre pré-polímero e diol curto $\phi_{PE} = 0.65$. Previsões com (v_e^C) e sem (v_e) consideração da formação de núcleos duros.

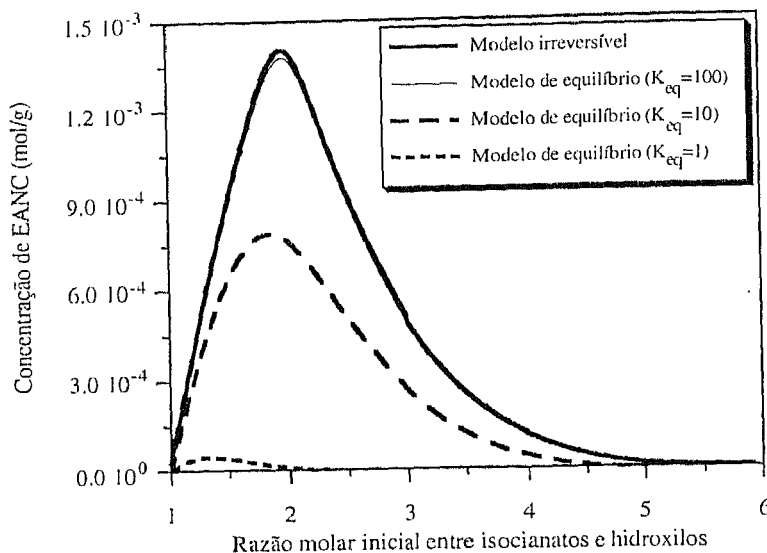


Figura 3.3.45 Concentrações de EANC em função da razão molar inicial entre isocianatos e hidroxilos (ϕ_{NCO}). Conversão total de grupos hidroxilo e razão constante entre pré-polímero e diol curto $\phi_{PE} = 0.65$. Comparação entre as previsões do modelo irreversível ($C_U = 0.001$) e as previsões do modelo de equilíbrio para diferentes valores da constante de equilíbrio.

Na figura 3.3.45 estão comparadas as concentrações finais de EANC em função da razão molar inicial entre grupos isocianato, obtidas pelo modelo irreversível e pelo modelo de equilíbrio com diferentes valores da constante de equilíbrio. Tal como acontecia no caso da representação correspondente feita para a fracção final de gel (figura 3.3.36), quando o valor da constante de equilíbrio é elevado (diminuição da temperatura), as previsões dos dois métodos tornam-se bastante próximas.

O tratamento matemático apresentado pode constituir uma forma útil de discussão acerca das propriedades dos poliuretanos ramificados por intermédio da formação de alofanatos. Aspectos como a reversibilidade deste processo podem ser clarificados através da comparação de medidas experimentais com as previsões do modelo de equilíbrio e do modelo reversível anteriormente apresentadas. No trabalho de Dusek *et al.* (1990) foram feitas medições da fracção final de gel em função da razão molar inicial de grupos isocianato nas temperaturas de 90, 120 e 140 C. Para a temperatura de 90 C foi medida uma zona de gelificação compreendida entre as razões molares iniciais de 1.08 e 5.9. Para as temperaturas superiores verificou-se o estreitamento da zona de gelificação (entre 1.08 e 2.8 a 120 C e entre 1.08 e 2.1 para 140 C), tal como é previsto de uma forma qualitativa na figura 3.3.36. Os valores medidos da fracção de gel apresentam-se no entanto inferiores ao previsto teoricamente, facto que foi atribuído por

Dusek *et al.*, à provável ocorrência de reacções secundárias não contabilizadas. A não existência de dados experimentais é impeditiva de uma discussão paralela relativa às propriedades elásticas previstas para este tipo de sistemas.

Note-se que o interesse do tratamento irreversível aqui apresentado para a reacção de formação de alofanatos não é restrito à comparação com as previsões do modelo de equilíbrio, as quais são uma tradução mais realística deste sistema, para temperaturas elevadas. Em sistemas de polimerização irreversíveis com o mesmo esquema cinético aqui considerado (como poderá ser o próprio caso de formação de alofanatos a baixas temperaturas) as previsões do método estequiométrico passam a ser rigorosamente válidas, ao contrário das da teoria dos processos ramificados.

3.4 REACÇÕES DOS ISOCIANATOS COM ÁGUA EM MEIO HOMOGÉNEO

Na produção de poliuretanos, as reacções dos isocianatos com a água são de grande importância, dado que, podem modificar drasticamente as propriedades do produto final. Estas reacções podem ocorrer propositadamente, como no caso da produção de espumas em que o dióxido de carbono libertado funciona como agente de expansão, ou então, são reacções laterais indesejáveis devido aos vestígios de humidade presentes no meio reaccional. Contudo, e como aqui será demonstrado, a simples presença de vestígios de humidade numa solução de um diisocianato (ou poliisocianato) pode provocar a formação de um produto ramificado e conduzir mesmo à gelificação do sistema. No fundo, da simples reacção de um poliisocianato com água, resulta uma poliureia cuja ramificação pode ocorrer devido à reacção dos grupos ureia entretanto formados com grupos isocianato e produção de biuretos. Este esquema cinético é válido desde que o processo ocorra em meio homogéneo (solução de dimetilacetamida ou dimetilformamida, por exemplo) de modo a que não ocorra a precipitação das ureias entretanto formadas.

Nas figuras 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3 encontram-se representadas esquematicamente as reacções químicas que devem ser consideradas no referido processo de formação de uma poliureia a partir de um poliisocianato e água.

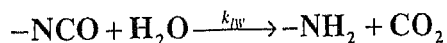


Figura 3.4.1 Reacção de um grupo isocianato com água com formação de um grupo amina e libertação de dióxido de carbono.

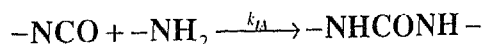


Figura 3.4.2 Reacção de um grupo isocianato com um grupo amina e formação de um grupo ureia.

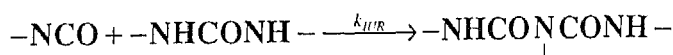


Figura 3.4.3 Reacção de um grupo isocianato com um grupo ureia e formação de um grupo biureto.

Com esta análise, pretende-se fazer a aplicação do método estequiométrico à previsão das propriedades da poliureia resultante de uma processo deste tipo, nomeadamente, no que diz respeito às condições críticas de gelificação do sistema e massas moleculares médias antes e depois da gelificação. Da discussão paralela à realizada anteriormente para o caso da formação de alofanatos no que diz respeito à reversibilidade da reacção de formação de biuretos resultariam conclusões semelhantes. Ou seja, a temperaturas elevadas o processo de formação de biuretos é reversível e neste caso a descrição do sistema pode ser feito em termos da teoria dos processos ramificados. Para valores sucessivamente inferiores da temperatura (aumento da constante de equilíbrio), as previsões dos dois modelos aproximam-se de curvas limite correspondentes no modelo irreversível à baixa reactividade dos grupos ureia. Para valores sucessivamente maiores da reactividade destes grupos, as previsões do modelo irreversível afastam-se do comportamento limite dado que controlo do sistema é fortemente cinético. Deve também referir-se novamente que o tratamento aqui apresentado é válido para qualquer outro sistema de polimerização que obedeça ao mesmo esquema cinético considerado, ou seja, a sua aplicação não se esgota no caso da reacção irreversível dos poliisocianatos com água.

Por outro lado, e sob o ponto de vista da demonstração da generalidade do método estequiométrico no tratamento das polimerizações irreversíveis, este exemplo de aplicação é importante porque ilustra pela, primeira vez neste trabalho, o caso de uma reacção entre dois grupos reactivos sem formação de uma ligação intermolecular. Trata-se da reacção entre um grupo isocianato e água em que na molécula de polímero (molécula a que pertence o grupo isocianato) se altera apenas o tipo de grupo terminal (passa a amina).

Na tabela 3.4.1 pode encontrar-se a representação da estrutura química dos grupos reactivos considerados nesta análise, bem como a respectiva designação adoptada para cada um deles, de acordo com método estequiométrico. No esquema cinético anteriormente apresentado, os grupos biureto não são considerados reactivos e a sua inclusão na tabela 3.4.1 deve-se apenas a pormenores relacionados com a aplicação do método estequiométrico que se pretendem focar, como posteriormente se verá. Por outro lado, o dióxido de carbono é um

subproduto da reacção entre o isocianato e a água que é libertado do meio reaccional. Não faz parte das cadeias do polímero e não necessita de ser considerado explicitamente nesta análise.

Tabela 3.4.1 Grupos reactivos considerados na formação de uma poliureia a partir da reacção de um poliisocianato com água.

Grupo reactivo	Estrutura química	Designação
Isocianato	$-N = C = O$	A_1
Água	H_2O	A_2
Amina	$-NH_2$	A_3
Ureia	$-NHCONH-$	A_4
Biureto	$-NHCONHCONH-$	A_5

Na tabela 3.4.2 estão descritas as reacções químicas consideradas na formação de uma poliureia a partir da reacção de um poliisocianato com água, de acordo com a notação usada no método estequiométrico.

Tabela 3.4.2 Descrição das reacções químicas consideradas na formação de uma poliureia a partir da reacção de um poliisocianato com água.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Grupo isocianato com água	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k^*} A_3$	$\bar{v}_1^* = \frac{\alpha_3}{\alpha_1} \quad \bar{v}_2^* = \frac{1}{\alpha_2}$
Grupo isocianato com amina	$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_{IA}=k_{I3}} A_4$	$\bar{v}_{13} = \frac{\alpha_4}{\alpha_1} \quad \bar{v}_{31} = \frac{1}{\alpha_3}$
Grupo isocianato com ureia	$A_1 + A_4 \xrightarrow{k_{IUR}=k_{I4}} A_5$	$\bar{v}_{14} = \frac{\alpha_5}{\alpha_1} \quad \bar{v}_{41} = \frac{1}{\alpha_4}$

Como já foi referido, a reacção entre a água e o isocianato é de natureza distinta das reacções entre isocianatos e amina ou ureias. A primeira não origina ligações intermoleculares entre cadeias de polímero, ao contrário das segundas. A terminologia usada pelo método estequiométrico para a descrever esta diferença foi introduzida no primeiro capítulo e relaciona-se com a definição da transformada dos coeficientes estequiométricos \bar{v}_1^* e \bar{v}_2^* , como está descrito na tabela 3.4.2. Embora numerosos processos em que não se verifica a formação de ligações intermoleculares sejam de primeira ordem (ver capítulos quatro e cinco), a reacção entre grupos isocianato e água é de segunda ordem. Este aspecto pode ser tido em conta no método estequiométrico por exemplo (outra forma é introduzida no capítulo cinco) através da definição das constantes cinéticas aparentes de reacção dos grupos isocianato e água por este processo:

$$k_1^* = k_{IW}A_2 \quad (3.4.1)$$

$$k_2^* = k_{IW}A_1 \quad (3.4.2)$$

Os coeficientes estequiométricos dos diversos grupos reactivos nas reacções químicas do esquema cinético considerado para este processo, podem ser agrupados de uma forma compacta através das matrizes dadas por (3.4.3), (3.4.4) e (3.4.5):

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \alpha_4/\alpha_1 & \alpha_5/\alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/\alpha_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/\alpha_4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.4.3)$$

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{\alpha_4}{\alpha_1\alpha_3} & \frac{\alpha_5}{\alpha_1\alpha_4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\alpha_4}{\alpha_1\alpha_3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\alpha_5}{\alpha_1\alpha_4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.4.4)$$

$$[\bar{v}_i^*] = \begin{bmatrix} \alpha_3/\alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.4.5)$$

O caso em estudo apresenta outra particularidade que não tinha sido necessário considerar nos exemplos anteriores que é o facto de ocorrer a variação de massa do sistema no

decurso da reacção devido à libertação de dióxido de carbono. Esta variação deve-se à reacção da água com os grupos isocianato e sempre que uma molécula de água reage por este processo liberta-se uma molécula de dióxido de carbono. Atendendo à equação (1.3.24) apresentada no primeiro capítulo deste trabalho, a variação de do volume de reacção é neste caso dado por:

$$\frac{d \log V_L}{dt} = R_{V_L} = k_2^* A_2 \eta_2^* \quad (3.4.6)$$

em que η_2^* representa a variação de volume por mole de água (grupo de referência) consumida na sua reacção com os isocianatos. Se considerarmos que a densidade do meio se mantém constante no decurso da reacção, e atendendo a que por cada mole de água consumida se libertam 44 gramas de dióxido de carbono, resulta para a equação (3.4.6):

$$\frac{d \log V_L}{dt} = R_{V_L} = -\frac{44}{\rho_L} k_{IW} A_1 A_2 \quad (3.4.7)$$

Os valores das constantes cinéticas das reacções dos isocianatos com água, aminas e ureias apresentam variações conforme o diisocianato usado. Por exemplo, para o caso 2,4 tolueno diisocianato e a 100 C (Saunders e Dobinson, 1976) o valor da sua constante cinética de reacção com a 3,3'-diclorobenzidina vale $k_{IA} = 36 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para o mesmo isocianato, o valor das constantes cinéticas das suas reacções a 100 C com difenilureia e água valem respectivamente $k_{IUR} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{IW} = 5.8 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nas mesmas condições, as reacções do p-fenileno diisocianato com os mesmos compostos têm as constantes cinéticas $k_{IA} = 17 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{IUR} = 13 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{IW} = 7.8 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. A variação do valor destas constantes verifica-se também com o tipo de amina (primária, secundária, aromática ou não aromática) e ureia considerados. Por isso, as simulações apresentadas serão dadas em termos das razões de reactividade entre isocianatos e água ou isocianatos e ureias relativamente á reacção entre isocianatos e aminas:

$$C_W = \frac{k_{IW}}{k_{IA}} \quad (3.4.8)$$

$$C_{UR} = \frac{k_{IUR}}{k_{IA}} \quad (3.4.9)$$

A ordem de grandeza destes parâmetros para reacção não catalisada e a 25 C é apresentada em Herrington *et al.* (1991). Para a reactividade da água com isocianatos relativamente às aminas primárias aromáticas é sugerido um valor entre aproximadamente $C_W = 0.3$ e $C_W = 0.5$. Nas mesmas condições, a reactividade dos grupos ureia deve variar entre $C_{UR} = 0.075$ e $C_{UR} = 0.05$. Para aminas alifáticas, o valor destas reactividades é muito mais reduzido (cerca de

$C_W = 10^{-3}$ para a água e $C_{UR} = 10^{-4}$ para as ureias) dada a grande velocidade de reacção deste tipo de amins com os isocianatos.

Na figura 3.4.4 está representada a conversão de água em função da conversão de grupos isocianato para diferentes valores da razão molar inicial entre água e grupos isocianato, definida por:

$$\phi_W = \frac{A_{20}}{A_{10}} \quad (3.4.10)$$

Para baixos valores da razão molar inicial entre água e isocianatos, a reacção termina sem todos os grupos isocianato serem totalmente convertidos. Este facto deve-se como é evidente ao esgotamento no sistema de todos os grupos capazes de reagirem com isocianatos, ou seja, a água e os grupos amina e ureia entretanto formados. Por outro lado, dado que não são consumidos em nenhuma reacção, os grupos biureto aumentam sempre a sua concentração com a conversão de isocianatos. Estes aspectos podem ser observados nas figuras 3.4.5, 3.4.6 e 3.4.7 onde se representa a concentração normalizada (pela concentração inicial de isocianatos) de grupos amina, ureia e biureto em função de conversão de grupos isocianato.

A distribuição de graus de polimerização em número de moléculas da poliureia formada, é como habitualmente, obtida da resolução pelo método das características da respectiva equação de balanço material, que neste caso é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{P}}{\partial t} = & k_{13} \frac{\alpha_4}{\alpha_1 \alpha_3} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} + k_{14} \frac{\alpha_5}{\alpha_1 \alpha_4} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_4} \\ & - \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} (k_{13} A_3 + k_{14} A_4) - A_1 \left(k_{13} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_3} + k_{14} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_4} \right) \\ & + k_1^* \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_1} \left(\frac{\alpha_3}{\alpha_1} - 1 \right) + k_2^* \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_2} \left(\frac{1}{\alpha_2} - 1 \right) - R_{v_L} \bar{P} \end{aligned} \quad (3.4.11)$$

Não considerando (como é mais lógico) a água como pertencendo ao polímero, a condição inicial da transformada discreta da distribuição de graus de polimerização para um poliisocianato de funcionalidade arbitrária f é dada por:

$$\bar{P}_{|t=0} = \bar{P}_0 = X_1 \xi_1 \alpha_{10}^f \quad (3.4.12)$$

A resolução analítica (ou semi analítica) do sistema de equações diferenciais ordinárias associado a este tipo de problemas é neste caso impraticável, mesmo em reactor fechado. Por esta razão, este problema foi tratado neste trabalho de uma forma puramente numérica. De seguida serão abordados os aspectos fundamentais dessa análise.

A obtenção da condição crítica de gelificação deste sistema foi feita como habitualmente a integração ao longo do tempo do jacobiano do sistema de equações algébricas associado ao problema do cálculo dos valores iniciais das características. O mesmo pode ser feito localizando a descontinuidade dos momentos de segunda ordem da distribuição de graus de polimerização. Na figura 3.4.8 está representada a conversão crítica de gelificação de grupos isocianato em função da razão molar inicial entre água e grupos isocianato para o caso da formação de uma poliureia a partir de um diisocianato e água. Os valores das reactividades consideradas para a água e grupos ureia são típicos para monómeros aromáticos (MDI, TDI, etc). Da figura 3.4.8 fica clara a existência de um valor mínimo (aproximadamente $\phi_w = 0.175$) para a razão molar inicial entre água e isocianatos abaixo do qual não se verifica gelificação. Por exemplo, para o caso do MDI, esta razão crítica corresponde a uma fracção mássica inicial de água (base água e MDI) de cerca de 2.5%.

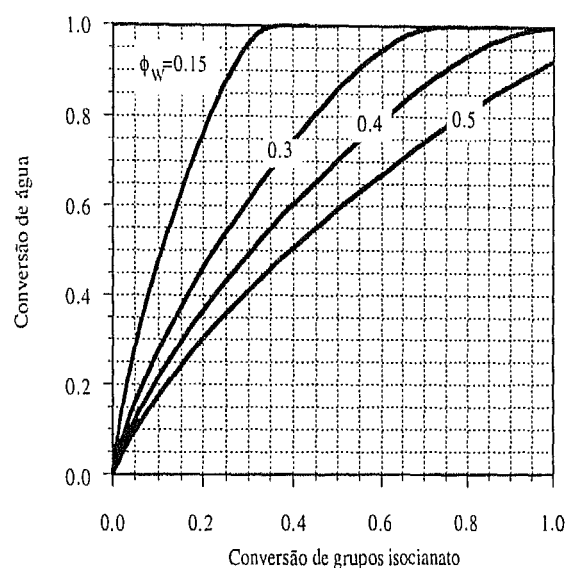


Figura 3.4.4 Conversão de água em função da conversão de grupos isocianato no processo de formação de uma poliureia, em solução homogénea, a partir da policondensação de um diisocianato com água. Diferentes razões molares iniciais entre água e grupos isocianato (ϕ_w). Razões de reactividade $C_w = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

O valor máximo da razão molar inicial entre água e isocianatos, acima do qual não se verifica a gelificação do sistema aumenta à medida da reactividade da água diminui, ao contrário do valor mínimo que é independente das razões de reactividade. Este facto explica-se pela competitividade entre as reacções dos isocianatos com água, aminas e ureias. Quanto maior a fracção inicial de água mais importante se tornam os valores das razões de reactividade devido à

competitividade entre a ramificação do polímero (reacção entre isocianato e ureia) e o consumo de grupos isocianato por passagem a amina. Nestas simulações foi mantida constante a razão de reactividade os grupos ureia e água $C_{UR}/C_W = 0.15$, de acordo com os valores sugeridos em Herrington *et al.* (1991) para reacções não catalisadas a 25 C.

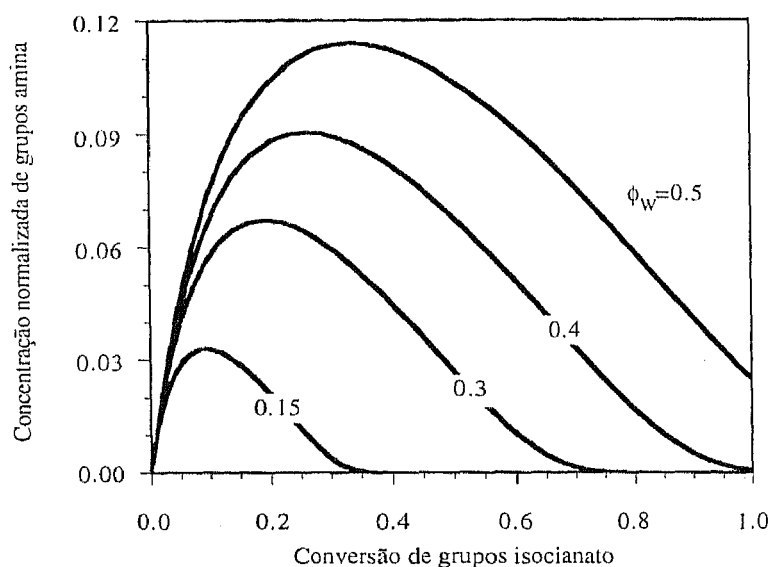


Figura 3.4.5 Concentração normalizada (pela concentração inicial de isocianatos) de grupos amina em função da conversão de grupos isocianato no processo de formação de uma poliureia, em solução homogénea, a partir da policondensação de um diisocianato com água. Diferentes razões molares iniciais entre água e grupos isocianato (ϕ_W). Razões de reactividade $C_W = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

Na figura 3.4.9 estão representadas as características calculadas para este sistema em função da conversão de grupos isocianato quando se pretende atingir $\alpha = 1_{N_A}$ em conversão final de grupos isocianato $p_1 = 0.999$. Este valor de conversão é superior ao de gelificação (ver figura 3.4.8) sendo portanto necessário partir de valores $0 < \alpha_0 \leq 1_{N_A}$ para que se atinjam os valores finais pretendidos. Note-se no entanto que as características correspondentes á água e grupos biureto (α_2 e α_5 , respectivamente) são constantes e unitárias ao longo da conversão de isocianatos (tempo de reacção). Ou seja, para atingir os valores finais unitários deve partir-se também de valores unitários. A explicação deste facto deve-se, no caso da água, a não se ter considerado este composto como pertencente ao polímero. Ou seja, a água está sempre matematicamente associada com moléculas de tamanho finito, não pertencentes ao gel.

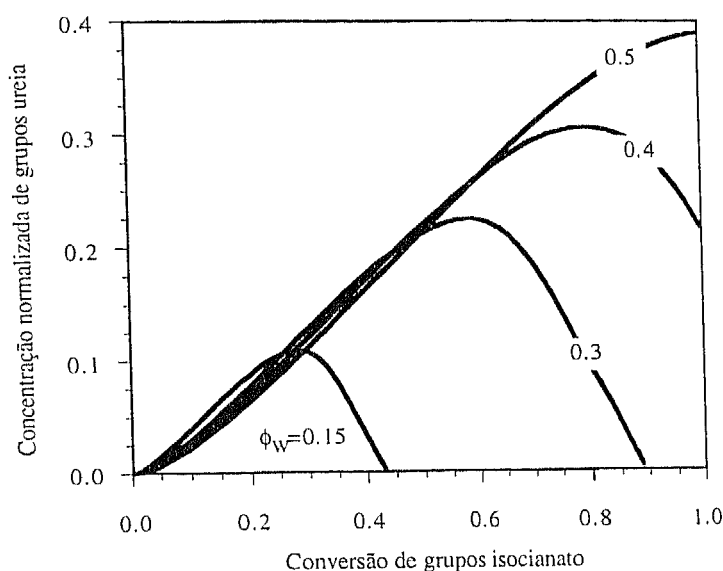


Figura 3.4.6 Concentração normalizada de grupos ureia em função da conversão de grupos isocianato no processo de formação de uma poliureia, em solução homogênea, a partir da policondensação de um diisocianato com água. Diferentes razões molares iniciais entre água e grupos isocianato (ϕ_W). Razões de reactividade $C_W = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

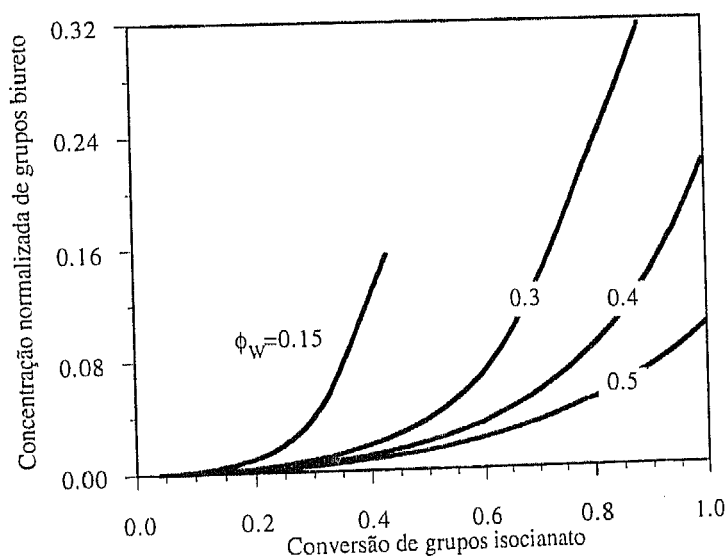


Figura 3.4.7 Concentração normalizada de grupos biureto em função da conversão de grupos isocianato no processo de formação de uma poliureia, em solução homogênea, a partir da policondensação de um diisocianato com água. Diferentes razões molares iniciais entre água e grupos isocianato (ϕ_W). Razões de reactividade $C_W = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

Os grupos biureto, embora considerados como fazendo parte dos grupos reactivos, não participam em nenhuma reacção química. Por esta razão, embora pertencendo ao polímero, as suas características são também constantes ao longo do tempo de reacção. No fundo, é como se tratassem de unidades repetitivas, para as quais foi matematicamente demonstrado que as características são constantes. A exploração destas particularidades agora analisadas relativamente às características da água e biuretos será feita no capítulo cinco deste trabalho. Estes aspectos são numericamente importantes porque com o aumento do tamanho do sistema de grupos reactivos considerado aumenta também a complexidade/número de equações diferenciais a integrar e algébricas a resolver.

Na figura 3.4.10 estão representados os valores das características de que se deve partir de modo a chegar a $p_1 = 0.999$ para conversão final de isocianatos pré-especificada. Como se pode observar dessa figura, os valores iniciais das características referentes à água e aos grupos biureto são sempre unitários, independentemente da conversão final de isocianatos que se pretenda atingir.

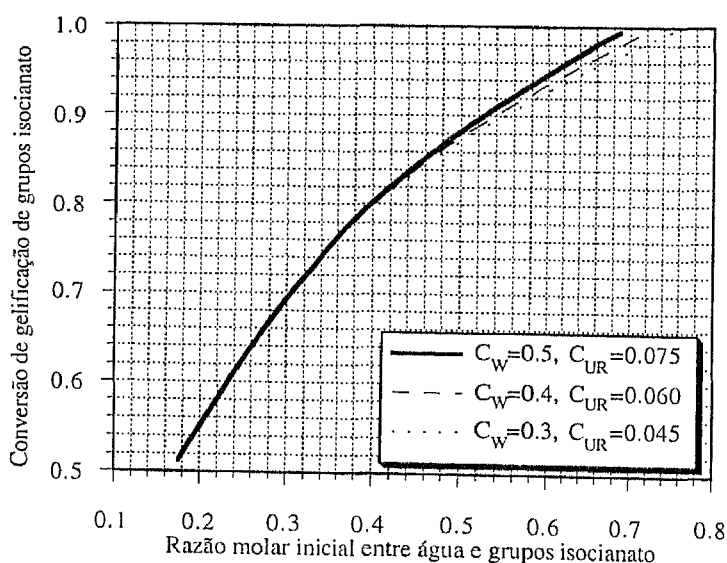


Figura 3.4.8 Conversão de gelificação de grupos isocianato em função da razão molar inicial entre água e grupos isocianato (ϕ_w). Diferentes razões de reactividade da água relativamente a aminas (C_W) e grupos ureia relativamente a amina C_{UR} .

No cálculo das massas moleculares médias da poliureia formada, uma atribuição cuidadosa das massas moleculares às unidades repetitivas e grupos terminais permite evitar a integração das equações dos momentos relativos aos grupos de ligação. À unidade repetitiva do poliisocianato deve ser atribuída a massa molecular do seu núcleo não reactivo. Assim, por

exemplo no caso do MDI, à parte não reactiva deve ser atribuída uma massa molecular $M_{x_1} = 166$. A restante massa molecular é partilhada pelos dois grupos terminais isocianato, ou seja $M_{A_1} = 42$. À água está associada massa molecular nula porque não faz parte do polímero: $M_{A_2} = 0$. Aos restantes grupos terminais deve associar-se a massa molecular referente à soma das unidades estruturais correspondentes, ou seja: amina $M_{A_3} = 16$, ureia $M_{A_4} = 58$ e biureto $M_{A_5} = 100$. Com esta atribuição de massas moleculares garante-se que a massa molecular de cada molécula de poliureia seja dada pela soma das unidades estruturais consideradas, tendo em conta a libertação de dióxido de carbono na reacção da água com isocianatos.

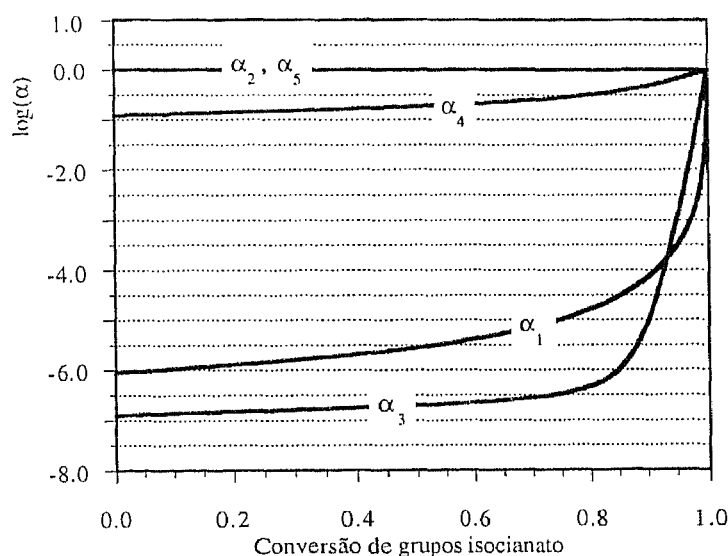


Figura 3.4.9 Características do sistema em função da conversão de grupos isocianato calculadas para valor final da conversão de grupos isocianato $p_1 = 0.999$ e com chegada a $\alpha = \mathbf{1}_{N_A}$. Formação de poliureia a partir de um diisocianato e água com razão molar inicial entre água e isocianatos $\phi_w = 0.4$. Razões de reactividade $C_w = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

Na figura 3.4.11 estão representadas as massas moleculares médias em número, peso e “z” de uma poliureia formada a partir da policondensação de MDI com água numa razão molar inicial entre água e isocianatos $\phi_w = 0.4$ (fracção mássica de água de cerca de 5.45%). Para este sistema é prevista uma conversão de gelificação de grupos isocianato $p_1 = 0.8$ como se pode observar da descontinuidade dos momentos de ordem superior a um. As massas moleculares médias depois da gelificação são calculadas por integração das equações dos momentos ao longo das respectivas características como é o caso das apresentadas na figura 3.4.9 para conversão final $p_1 = 0.999$.

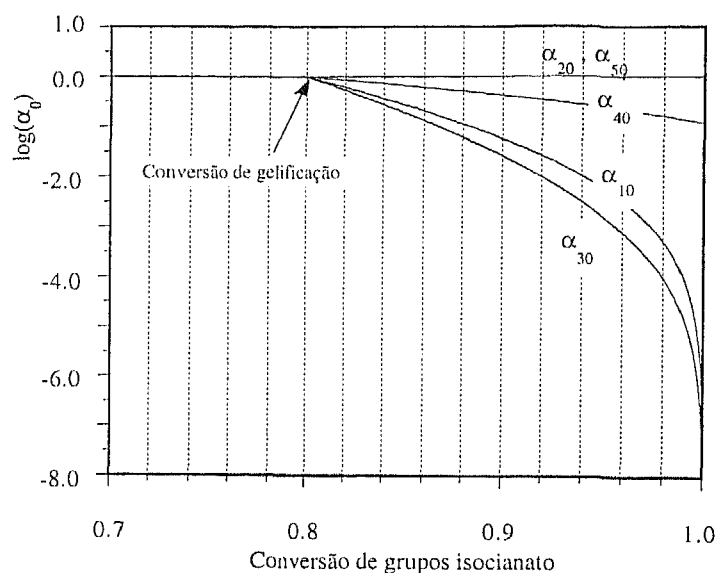


Figura 3.4.10 Valores iniciais das características do sistema calculadas em função da conversão final de grupos isocianato e com chegada a $\alpha = 1_{N_A}$. Formação de poliureia a partir de um diisocianato e água com razão molar inicial entre água e isocianatos $\phi_w = 0.4$. Razões de reactividade $C_w = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

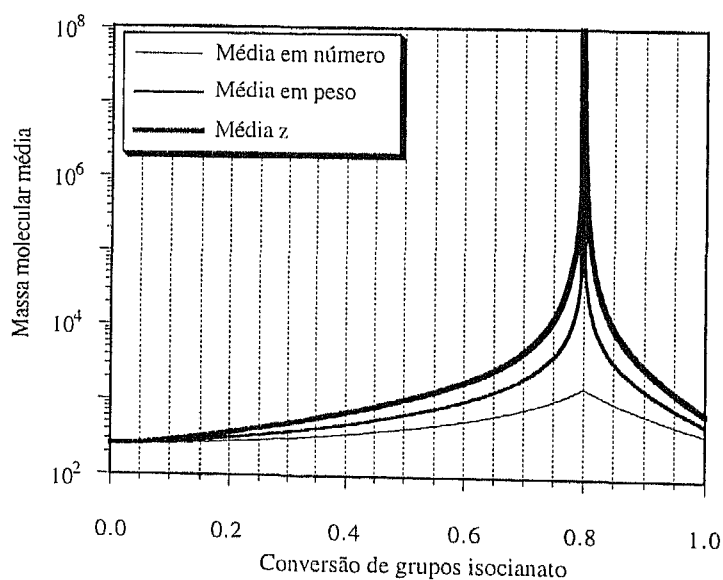


Figura 3.4.11 Massas moleculares médias em número, peso e “z” em função da conversão de grupos isocianato na formação de poliureia a partir de um diisocianato e água. Razão molar inicial entre água e isocianatos $\phi_w = 0.4$. Razões de reactividade $C_w = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

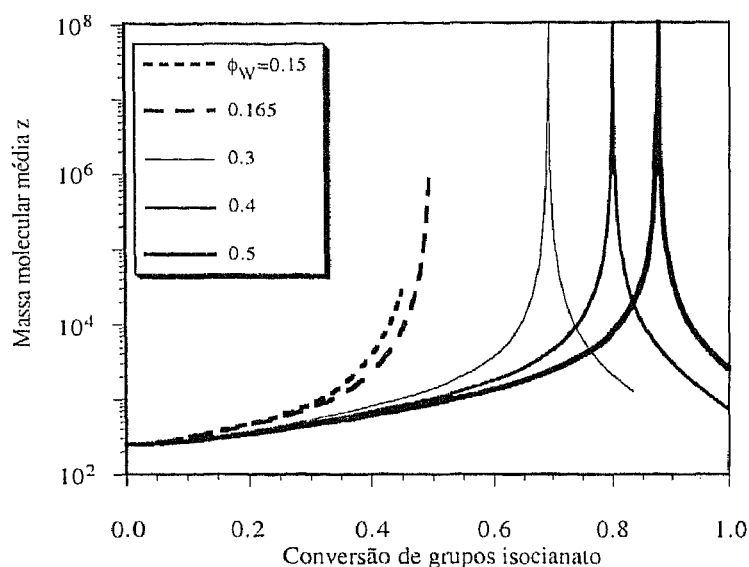


Figura 3.4.12 Massa molecular média “z” em função da conversão de grupos isocianato na formação de poliureia a partir de um diisocianato e água. Diferentes valores da razão molar inicial entre água e isocianatos (ϕ_W). Razões de reactividade $C_W = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

Na figura 3.4.12 encontra-se representada a massa molecular média “z” em função da conversão de grupos isocianato para diferentes razões molares iniciais entre água e grupos isocianato. Quando a razão molar inicial é inferior à razão molar crítica de gelificação ($\phi_W \approx 0.175$), embora não ocorra a gelificação do sistema, a massa molecular média aumenta com a conversão dos grupos isocianato até que a reacção termine. A conversão final de grupos isocianato pode não ser total, como nos casos com $\phi_W = 0.15$ e $\phi_W = 0.165$ representados na figura 3.4.12. À medida que se aumenta a quantidade inicial de água presente no meio reaccional, pode ocorrer a gelificação do sistema, embora a conversão final de isocianatos possa não ser total (ver $\phi_W = 0.3$ na figura 3.4.12). Quando o valor da razão molar inicial se aproxima da razão crítica superior, a gelificação ocorre para conversões cada vez maiores sendo total a conversão final de grupos isocianato ($\phi_W = 0.4$ e $\phi_W = 0.5$).

Na figura 3.4.13 está representada a fracção mássica de sol em função da conversão de grupos isocianato para sistemas com diferentes razões molares iniciais entre água e grupos isocianato. A análise desta representação é paralela à feita relativamente às massas moleculares. Para os valores da razão molar inicial em que não se verifica gelificação a fracção mássica de sol é obviamente unitária.

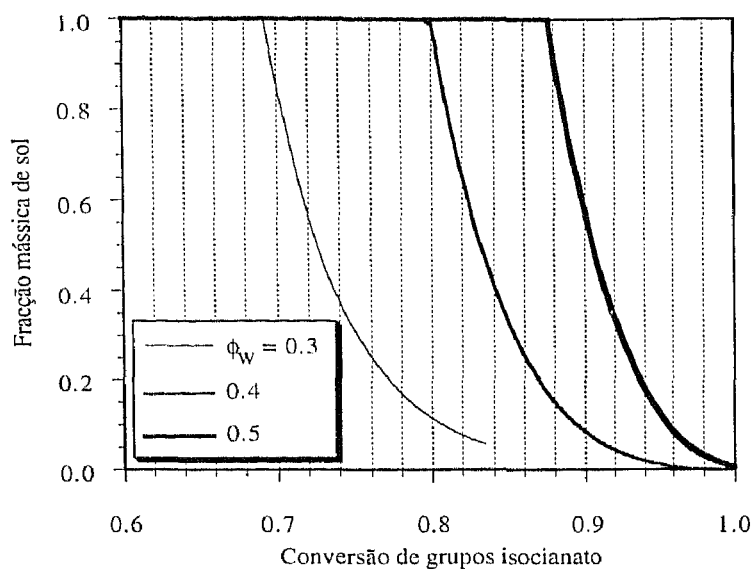


Figura 3.4.13 Fracção mássica de sol em função da conversão de grupos isocianato na formação de poliureia a partir de um diisocianato e água. Diferentes valores da razão molar inicial entre água e isocianatos (ϕ_w). Razões de reactividade $C_W = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

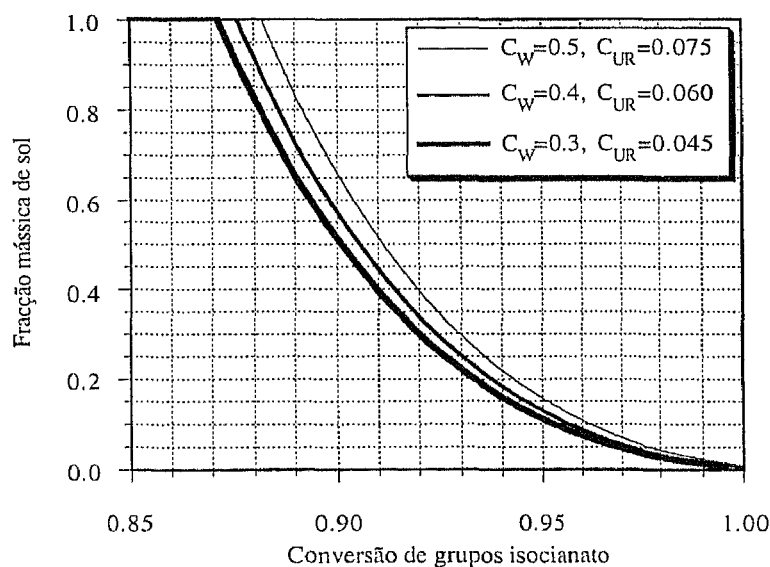


Figura 3.4.14 Fracção mássica de sol em função da conversão de grupos isocianato na formação de poliureia a partir de um diisocianato e água. Razão molar inicial entre água e isocianatos $\phi_w = 0.5$. Diferentes valores das razões de reactividade $C_W = 0.4$ e $C_{UR} = 0.06$.

Na figura 3.4.14 é representada a fracção mássica de sol em função da conversão de grupos isocianato num sistema com $\phi_w = 0.5$, considerando diferentes valores da reactividade da água e grupos ureia relativamente às aminas. Tal como anteriormente, foi mantida constante a reactividade dos grupos ureia relativamente à água $C_{UR}/C_w = 0.15$. O efeito observado na figura 3.3.14 é análogo ao discutido anteriormente para a localização de ponto de gelificação. Ou seja, ao aumento da reactividade da reacção da água com os isocianatos corresponde o deslocamento da gelificação para valores superiores de conversão.

3.5 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS REACÇÕES SECUNDÁRIAS DOS ISOCIANATOS NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE POLIURETANOS SEGMENTADOS

Nas duas secções anteriores foram estudados separadamente os efeitos da formação de alofanatos na produção de poliuretanos segmentados e da presença de água numa solução homogénea de um poliisocianato. A descrição que foi feita dos produtos ramificados assim formados pode ser particularmente útil na obtenção de dados cinéticos das reacções secundárias dos isocianatos. A realização de experiências em condições previamente seleccionadas, e comparação das propriedades dos produtos formados com as previsões anteriormente apresentadas, permitirá obter os parâmetros cinéticos das reacções cujo efeito se procurou maximizar nessa experiência.

Sob o ponto de vista industrial, talvez seja mais importante uma análise da influência das reacções secundárias sobre os produtos finais obtidos, em condições próximas das usadas industrialmente, do que uma descrição pormenorizada de produtos com composições afastadas dos usados na prática. É o caso por exemplo da análise simultânea do efeito das reacções de formação de alofanatos e presença de água sobre as massas moleculares médias dos poliuretanos segmentados, em condições próximas das industriais. Quer isto dizer, por exemplo, com uma concentração de água num valor aceitável.

O método estequiométrico será agora aplicado à análise simultânea da influência da formação de alofanatos e presença de água na produção de poliuretanos segmentados, nomeadamente à previsão da indesejável gelificação do produto final, para condições de operação próximas das industriais. Será considerado um esquema cinético completo com inclusão de diferentes reactividades entre os hidroxilos do diol curto e do pré-polímero e ainda a possibilidade de ocorrência de efeitos de substituição sobre os hidroxilos do diol curto. No fundo, o esquema cinético que agora se considera é a soma dos efeitos analisados parcelarmente nas secções anteriores.

Na tabela 3.5.1 estão representadas os grupos reactivos considerados na produção de poliuretanos segmentados com formação de alofanatos e na presença de água. É também representada a designação adoptada para cada um deles, de acordo com o método estequiométrico. Na tabela 3.5.2 podem encontrar-se as reacções químicas entre grupos terminais consideradas no mesmo processo. A notação usada para as descrever é paralela à usada anteriormente nos processos individuais de formação de alofanatos e reacções entre isocianatos e água.

Tabela 3.5.1 Grupos reactivos considerados na produção de poliuretanos segmentados com formação de alofanatos e na presença de água.

Grupo reactivo	Estrutura química	Designação
Isocianato	$-N = C = O$	A_1
Hidroxilo de uma unidade de diol curto por converter	$-OH$	A_2
Hidroxilo do pré-polímero	$-OH$	A_3
Hidroxilo de uma unidade de diol curto convertida	$-OH$	A_4
Uretano	$-NHCOO -$	A_5
Água	H_2O	A_6
Amina	$-NH_2$	A_7
Ureia	$-NHCONH -$	A_8
Alofanato	$-NHCONCOO -$	A_9
Biureto	$-NHCONCONH -$	A_{10}

A reacção de formação de isocianuratos a partir da trimerização dos grupos isocianato pode ser de particular importância na presença de catalisadores específicos (bases fortes como as aminas terciárias) mas pode ser desprezada na sua ausência. A formação dos ciclos de isocianurato não se enquadra no método estequiométrico uma vez que envolve a reacção entre grupos isocianato e uretano com libertação de um fragmento molecular de tamanho variável das cadeias de polímero. Desta forma, e por não se tratar de uma trimerização directa, não é possível fazer o seu tratamento através do método estequiométrico.

Tabela 3.5.2 Descrição das reacções químicas consideradas na produção de poliuretanos segmentados com formação de alofanatos e na presença de água.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Grupo isocianato com hidroxilo de unidade do diol curto por converter	$A_1 + 2A_2 \xrightarrow{k_{10H_2}=k_{12}} A_5 + A_4$	$\bar{V}_{12} = \frac{\alpha_5}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{21} = \frac{\alpha_4}{\alpha_2^2}$
Grupo isocianato com hidroxilo do pré-polímero	$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_{1PE}=k_{13}} A_5$	$\bar{V}_{13} = \frac{\alpha_5}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{31} = \frac{1}{\alpha_3}$
Grupo isocianato com hidroxilo de unidade do diol curto convertida	$A_1 + A_4 \xrightarrow{k_{10H_4}=k_{14}} A_5$	$\bar{V}_{14} = \frac{\alpha_5}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{41} = \frac{1}{\alpha_4}$
Grupo isocianato com uretano	$A_1 + A_5 \xrightarrow{k_{1U}=k_{15}} A_9$	$\bar{V}_{15} = \frac{\alpha_9}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{51} = \frac{1}{\alpha_5}$
Grupo isocianato com água	$A_1 + A_6 \xrightarrow{k^*} A_7$	$\bar{V}_1^* = \frac{\alpha_7}{\alpha_1} \quad \bar{V}_6^* = \frac{1}{\alpha_6}$
Grupo isocianato com amina	$A_1 + A_7 \xrightarrow{k_{1A}=k_{17}} A_8$	$\bar{V}_{17} = \frac{\alpha_8}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{71} = \frac{1}{\alpha_7}$
Grupo isocianato com ureia	$A_1 + A_8 \xrightarrow{k_{1UR}=k_{18}} A_{10}$	$\bar{V}_{18} = \frac{\alpha_{10}}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{81} = \frac{1}{\alpha_8}$

Nas figuras 3.5.1 e 3.5.2 está representada a massa molecular média em peso em função da conversão de grupos isocianato prevista para a produção de um poliuretano segmentado por policondensação do 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) com 1,6-hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular 2000. Para este sistema foram consideradas as reactividades referentes às suas reacções a 100 C (Saunders e Dobinson, 1976). As reactividades apresentadas estão referidas à constante cinética da reacção deste monómero com o poliadipato de etileno. A definição da reactividade da água, grupos amina e grupos ureia é neste contexto:

$$C'_w = \frac{k_{IW}}{k_{IPE}} \quad (3.5.1)$$

$$C'_{UR} = \frac{k_{IUR}}{k_{IPE}} \quad (3.5.2)$$

$$C_A = \frac{k_{IA}}{k_{IPE}} \quad (3.5.3)$$

Na ausência de valores experimentais para o efeito de substituição sobre os grupos hidroxilo do 1,6-hexanodiol, foi considerado que a reactividade dos grupo hidroxilos de uma unidade não convertida é o dobro dos pertencentes às unidades convertidas. A razão de reactividade dos grupos hidroxilos com efeito de substituição definiu-se por:

$$C^*_{OH} = \frac{k_{IOH_2}}{k_{IPE}} \quad (3.5.4)$$

Na simulação apresentada na figura 3.5.1 foi considerada constante a razão molar inicial de água (quando presente) para grupos isocianato, $\phi_w = 0.0017$. Este valor corresponde ao facto de ser o pré-polímero a fonte dos vestígios de humidade geralmente associados a este tipo de polymerizações. A ordem de grandeza do teor em água dos pré-polímeros usados em aplicações práticas é de cerca de 0.1% (percentagem molar), ou seja da ordem das partes por milhão, em massa. A simulação apresentada na figura 3.5.2 diz respeito à consideração de um sistema com excesso inicial de grupos isocianato ($\phi_{NCO} = 1.5$) e na presença de uma maior quantidade de humidade ($\phi_w = 0.034$). Apesar de ao diisocianato considerado (NDI) corresponder uma grande tendência para a formação de alofanatos ($C_U = 0.15$), as simulações apresentadas nas figuras 3.5.1 e 3.5.2 mostram que o efeito da formação de alofanatos na produção de poliuretanos segmentados é de maior importância do que a presença no meio reaccional de vestígios de humidade, para as concentrações iniciais consideradas. Mesmo para a maior quantidade de água considerada nas condições da figura 3.5.2, apenas com a formação de alofanatos é possível a gelificação do produto.

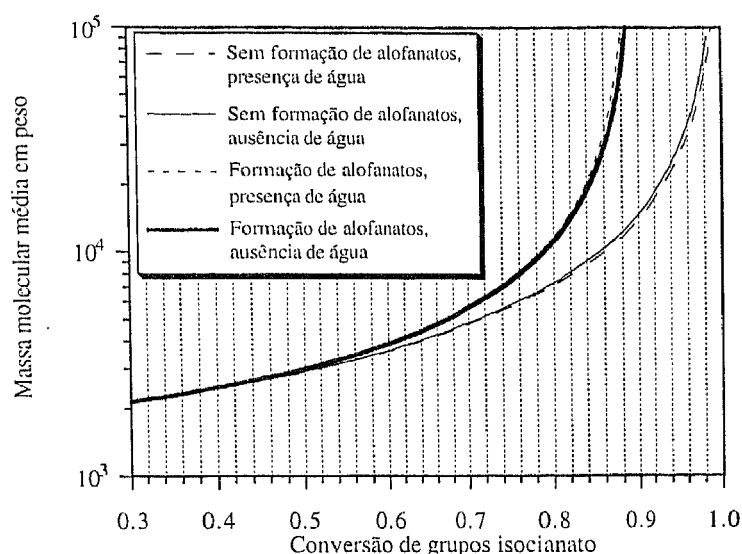


Figura 3.5.1 Massa molecular média em peso em função da conversão de grupos isocianato em diversas condições de reacção na policondensação de NDI com hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular 2000. Razões molares iniciais $\phi_{NCO} = 1.0$, $\phi_{PE} = 0.65$ e $\phi_W = 0.0017$. Razões de reactividade $C_{OH} = 0.25$, $C_{OH}^* = 0.125$, $C_U = 0.15$, $C_A = 1.775$, $C'_W = 0.175$ e $C'_{UR} = 2.175$

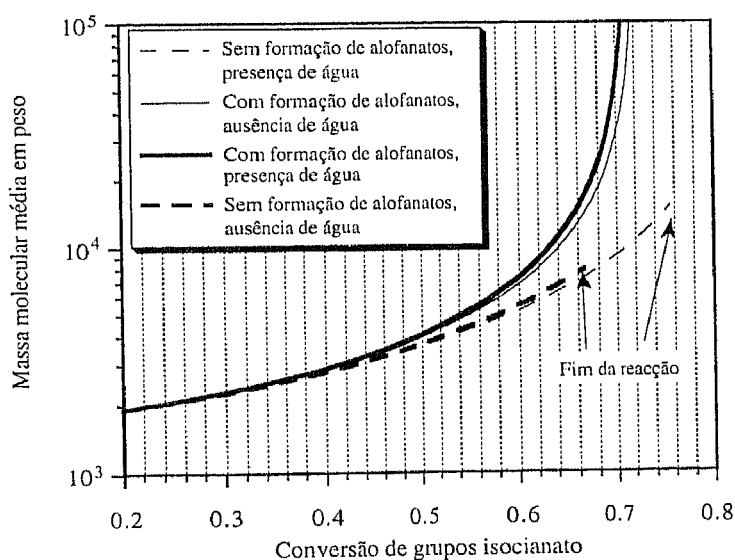


Figura 3.5.2 Massa molecular média em peso em função da conversão de grupos isocianato em diversas condições de reacção na policondensação de NDI com hexanodiol e um pré-polímero de massa molecular 2000. Razões molares iniciais $\phi_{NCO} = 1.5$, $\phi_{PE} = 0.65$ e $\phi_W = 0.034$. Razões de reactividade $C_{OH} = 0.25$, $C_{OH}^* = 0.125$, $C_U = 0.15$, $C_A = 1.775$, $C'_W = 0.175$ e $C'_{UR} = 2.175$

3.6 ANÁLISE DA PRODUÇÃO EM REACTOR SEMI-FECHADO DE POLIISOCIANATOS RAMIFICADOS POR POLICONDENSAÇÃO DE UM DIISOCIANATO COM DOIS POLIOIS

Muitas vezes, os monómeros usados na indústria dos poliuretanos são intermediariamente convertidos em produtos específicos, usados mais tarde em aplicações finais. Existem vários objectivos, individuais ou simultâneos, para este procedimento: aumentar a funcionalidade dos produtos, proteger os grupos reactivos, modificar as propriedades físicas de modo a facilitar o processamento das matérias usadas, aumentar a estabilidade das matérias primas no seu armazenamento e ainda controlar a estrutura final dos produtos, nomeadamente a distribuição de massas moleculares e/ou sequências.

Estes produtos intermediários podem ser de alta ou baixa massa molecular. Usualmente, os de baixa massa molecular são terminados por grupos isocianato enquanto os de alta massa molecular têm grupos funcionais hidroxilo. A formação de blocos de baixa massa molecular a partir de um diisocianato e um triol é um exemplo do primeiro tipo, sendo procedimento normal na produção de polímeros para aplicações finais na área da indústria dos revestimentos (vernizes, tintas, etc).

Comercialmente, é de alguma importância a formação destes produtos intermediários a partir da policondensação do TDI com trimetilolpropano (1,1,1-tri-hidroximetil-propano) com razões molares de grupos isocianatos para hidroxilos superiores a dois. A produção de poliisocianatos estáveis à luz a partir do HDI e trimetilolpropano é também muito frequente.

O grande problema muitas vezes associado a este tipo de processos é a incompatibilidade entre os monómeros usados. Por exemplo, o HDI e o trimetilolpropano (TPO) são praticamente mutuamente insolúveis. Apenas de 1% molar em TPO é suficiente para saturar o HDI a 90 C. A solubilidade do HDI em TPO é ainda menor. A adição de um monoálcool de cadeia longa a este sistema é uma possibilidade para aumentar a compatibilidade entre os monómeros. Contudo, e embora o HDI e este tipo de monoálcoois sejam mutuamente solúveis, não existe um grande aumento a solubilidade entre o TPO e o HDI nestas circunstâncias. A forma mais conveniente de ultrapassar este problema é realizar o processo de policondensação num reactor semi-fechado em que se utilize um programa de adição de reagentes, de modo a minimizar os problemas colocados pelas solubilidades mútuas dos monómeros. Por exemplo, se a uma mistura de HDI com o monoálcool for lentamente adicionado o TPO, verifica-se uma maior compatibilidade entre os componentes da reacção de policondensação.

O método estequiométrico pode ser agora particularmente útil na concepção e análise dos diferentes programas de adição de reagentes que podem ser utilizados para minimizar o problema exposto. De seguida serão apresentados os resultados obtidos na simulação de um sistema deste tipo com particular incidência na policondensação de HDI com TPO e um monoálcool de cadeia longa. O problema foi no entanto tratado de uma forma suficientemente genérica, de modo a que as conclusões obtidas sejam válidas para outros sistemas com as mesmas características.

Na tabela 3.6.1 pode encontrar-se a representação dos monómeros usados neste tipo de processos, bem como a designação adoptada para cada um deles, de acordo com o método estequiométrico.

Tabela 3.6.1 Monómeros considerados na formação de um poliisocianato a partir da policondensação de um diisocianato com um álcool trifuncional e um monoálcool.

Monómero	Exemplo	Designação
Diisocianato	$\text{OCN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NCO}$ Hexametilenodiisocianato (HDI)	X_1
Álcool trifuncional	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 1,1,1-tri-hidroximetil-propano (TPO)	X_2
Monoálcool de cadeia longa	$\text{X}_3 - \text{OH}$	X_3

Na tabela 3.6.2 estão representados os grupos reactivos considerados nesta análise. A possibilidade de ocorrência de efeitos de substituição nos grupos hidroxilo do triol foi tida em conta distinguindo os três tipos diferentes de hidroxilos que é possível encontrar nestas unidades.

Na tabela 3.6.3 estão representadas as reacções químicas que fazem parte do esquema cinético da policondensação considerada. São também apresentados os coeficientes estequiométricos os diversos grupos reactivos nessas reacções.

Nas simulações efectuadas para este sistema foram consideradas diversas possibilidades quanto à composição da mistura inicial presente no reactor, composição da mistura adicionada

ao rector e velocidade de adição desta corrente. De uma forma geral, a composição da mistura inicial pode ser representada pela equação (3.6.1):

$$\bar{P}(0) = X_{10}\alpha_{10}^2 + X_{20}\alpha_{20}^3 + X_{30}\alpha_{50} \quad (3.6.1)$$

A variação da composição inicial é feita através da consideração de diferentes concentrações molares dos monómeros, ou seja, variando X_{10} , X_{20} e X_{30} .

Tabela 3.6.2 Grupos reactivos considerados na produção de um poliisocianato a partir da policondensação de um diisocianato com um álcool trifuncional e um monoálcool.

Grupo reactivo	Estrutura química	Designação
Isocianato	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	A_1
Hidroxilo de uma unidade de triol por converter	$-\text{OH}$	A_2
Hidroxilo de uma unidade de triol com um grupo hidroxilo convertido	$-\text{OH}$	A_3
Hidroxilo de uma unidade de triol com um grupo hidroxilo convertido	$-\text{OH}$	A_4
Hidroxilo do monoálcool de cadeia longa	$-\text{OH}$	A_5

A composição da corrente de entrada pode também de uma forma geral ser descrita pela equação (3.6.2):

$$\bar{P}_F(t) = X_{1F}\alpha_1^2 + X_{2F}\alpha_2^3 + X_{3F}\alpha_5 \quad (3.6.2)$$

Tal como anteriormente, a variação da composição da corrente de entrada é feita através da consideração de diferentes concentrações molares dos monómeros nessa corrente, ou seja, variando X_{1F} , X_{2F} e X_{3F} .

A variação de volume de reacção com o tempo é dada pela equação (3.6.3), considerando ausência da variação de volume de reacção devida a reacção química:

$$\frac{dV_L}{dt} = \frac{Q_F(t)}{V_L} \quad (3.6.3)$$

A velocidade de adição da corrente de entrada pode ser convenientemente reduzida a um número adimensional através da definição de um número de Damkohler, como representado pela equação (3.6.4):

$$D_a = \frac{k_{IPE} \times (\text{número de moles de grupos isocianato})}{Q_F(t)} \quad (3.6.4)$$

Tabela 3.6.3 Descrição das reacções químicas consideradas na produção de um poliisocianato a partir da policondensação de um diisocianato com um álcool trifuncional e um monoálcool.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Grupo isocianato com hidroxilo de unidade do triol por converter	$A_1 + 3A_2 \xrightarrow{k_{IOH_3}=k_{12}} 2A_3 + V_{12}$	$\bar{V}_{12} = \frac{1}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{21} = \frac{\alpha_3^2}{\alpha_2^3}$
Grupo isocianato com hidroxilo do triol com um hidroxilo convertido	$A_1 + 2A_3 \xrightarrow{k_{IOH_2}=k_{13}} A_4 + V_{13}$	$\bar{V}_{13} = \frac{1}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{31} = \frac{\alpha_4}{\alpha_3^2}$
Grupo isocianato com hidroxilo do triol com dois hidroxilos convertidos	$A_1 + A_4 \xrightarrow{k_{IOH_1}=k_{14}} V_{14}$	$\bar{V}_{14} = \frac{1}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{41} = \frac{1}{\alpha_4}$
Grupo isocianato com hidroxilo do monoálcool de cadeia longa	$A_1 + A_5 \xrightarrow{k_{IPE}=k_{15}} V_{15}$	$\bar{V}_{15} = \frac{1}{\alpha_1} \quad \bar{V}_{51} = \frac{1}{\alpha_5}$

A composição final da mistura em termos da relação molar entre os três monómeros foi mantida constante em 3.1 moles de diisocianato + 1 mole de triol + 1 mole de monoálcool.

Na figura 3.6.1 está representada a massa molecular média em peso em função da conversão de grupos hidroxilo, na produção em reactor semi-fechado de um poliisocianato, pela policondensação do hexametilenodiisocianato (HDI) com trimetilolpropano (TPO) e um monoálcool de massa molecular média em número 500 (PE). Foram consideradas diferentes condições iniciais e velocidades de adição da corrente de entrada:

Condições A: Reactor com composição inicial de 3.1 moles de HDI + 0.5 moles de TPO + 0.5 moles de PE. Adição de corrente de entrada composta por 0.5 moles de TPO + 0.5 moles de PE a velocidade constante com $D_a = 5.8$.

Condições B: Reactor com composição inicial de 3.1 moles de HDI + 1.0 moles de PE. Adição de corrente de entrada composta por 1.0 moles de TPO a velocidade constante com $D_a = 13.8$.

Condições C: Reactor com composição inicial de 3.1 moles de HDI + 1.0 moles de TPO. Adição de corrente de entrada composta por 1.0 moles de PE a velocidade constante com $D_a = 3.7$.

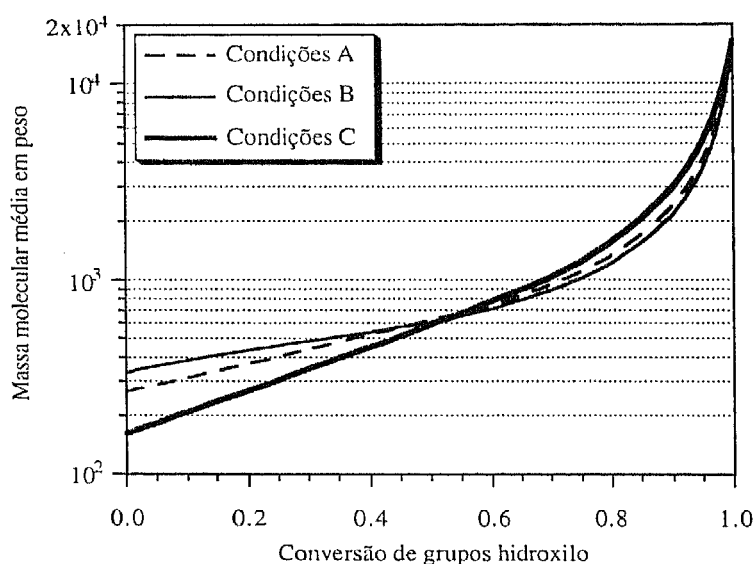


Figura 3.6.1 Massa molecular média em peso em função da conversão de grupos hidroxilo na produção em reactor semi-fechado de um poliisocianato. Policondensação de HDI com TPO e PE. Diferentes condições iniciais e velocidades de adição da corrente de entrada. Igual reactividade dos grupos hidroxilo.

Nas simulações apresentadas na figura 3.6.1 foi considerado que todos os grupos hidroxilo têm a mesma reactividade e nestas condições, o polímero final obtido (conversão total de grupos hidroxilo), não depende da composição da mistura inicial e da corrente de entrada.

No entanto, uma situação mais realista, é considerar que a reactividade dos hidroxilos das unidades de triol diminui com o grau de substituição dessas unidades e ainda que a reactividade dos hidroxilos do monoálcool é diferente das do triol inicial. As reactividades das

diversas reacções dos isocianatos com hidroxilos foram definidas em termos da reacção entre isocianatos e hidroxilos do monoálcool de cadeia longa:

$$C_{OH_3} = \frac{k_{IOH_3}}{k_{IPE}} \quad (3.6.5)$$

$$C_{OH_2} = \frac{k_{IOH_2}}{k_{IPE}} \quad (3.6.6)$$

$$C_{OH_1} = \frac{k_{IOH_1}}{k_{IPE}} \quad (3.6.7)$$

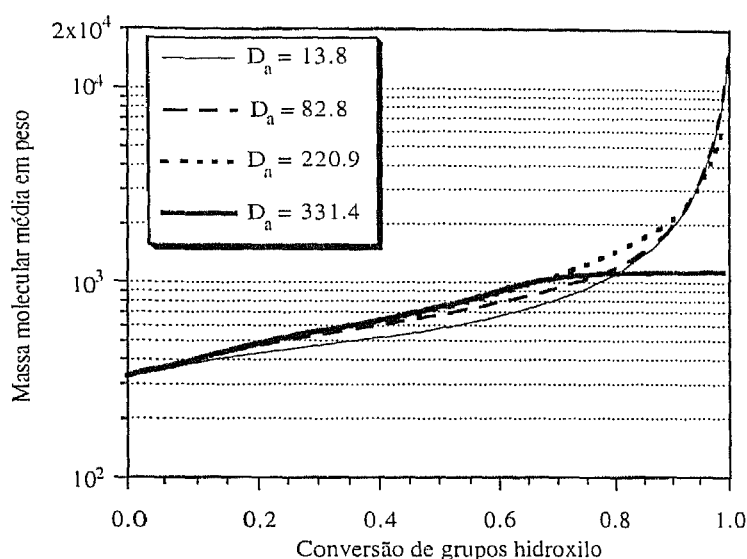


Figura 3.6.2 Massa molecular média em peso em função da conversão de grupos hidroxilo na produção em reactor semi-fechado de um poliisocianato. Policondensação de HDI com TPO e PE. Adição com diferentes velocidades de uma corrente com 1 mole TPO + 1 mole PE a reactor composto inicialmente por 3.1 moles de HDI. Diferentes reactividades dos grupos hidroxilo: $C_{OH_3} = 0.7$, $C_{OH_2} = 0.49$ e $C_{OH_1} = 0.343$.

Na figura 3.6.2 está representada a massa molecular média em peso em função da conversão de grupos hidroxilo na produção em reactor semi-fechado de um poliisocianato pela policondensação de HDI com TPO e PE. Foi simulada a adição com diferentes velocidades (inversamente proporcionais ao número de Damköhler) de uma corrente com 1 mole TPO + 1 mole PE a reactor composto inicialmente por 3.1 moles de HDI. Os efeitos de substituição sobre os diferentes grupos hidroxilo foram tidos em consideração em progressão geométrica: $C_{OH_3} = 0.7$, $C_{OH_2} = 0.49$ e $C_{OH_1} = 0.343$.

Na presença de efeitos de substituição e nas condições descritas na figura 3.6.2, as propriedades finais do polímero dependem da velocidade de adição dos poliois e à diminuição desta velocidade corresponde a diminuição da massa molecular média final e portanto da viscosidade do produto final.

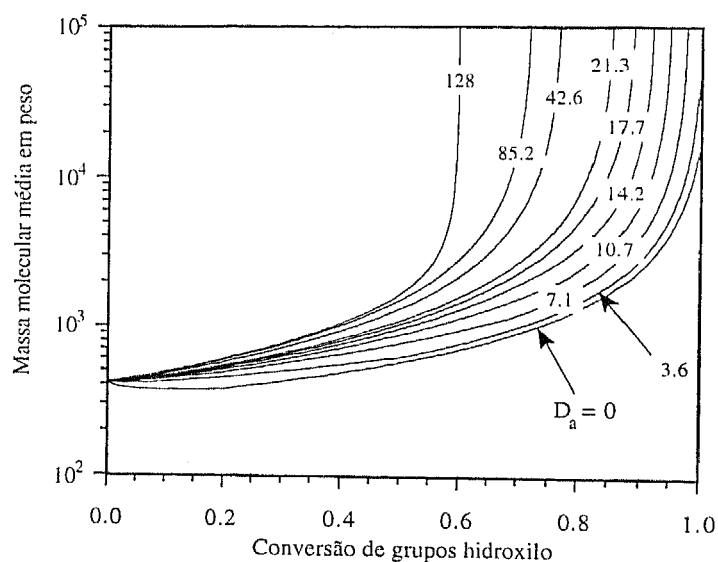


Figura 3.6.3 Massa molecular média em peso em função da conversão de grupos hidroxilo na produção em reactor semi-fechado de um poliisocianato. Policondensação de HDI com TPO e PE. Adição com diferentes velocidades de uma corrente com 3.1 mole HDI a reactor composto inicialmente por 1 mole de TPO e 1 mole de PE. Diferentes reactividades dos grupos hidroxilo: $C_{OH_3} = 0.7$, $C_{OH_2} = 0.49$ e $C_{OH_1} = 0.343$.

Na figura 3.6.3 está representada a massa molecular média em peso em função da conversão de grupos hidroxilo na produção em reactor semi-fechado de um poliisocianato pela policondensação de HDI com TPO e PE. Considerou-se neste caso a adição com diferentes velocidades de uma corrente com 3.1 moles de HDI a um reactor composto inicialmente por 1 mole de TPO e 1 mole de PE, ou seja uma adição por ordem inversa dos monómeros. É de notar que neste caso é prevista a ocorrência (indesejável) de gelificação do poliisocianato formado, a conversão tanto mais baixa, quanto menor a velocidade de adição do diisocianato.

Com esta análise demonstrou-se que a produção deste tipo de poliisocianatos em reactor semi-fechado deve processar-se sempre com a totalidade do diisocianato presente inicialmente no reactor. Esta carga deve ser saturada com o triol e o monoálcool de cadeia longa. A restante quantidade dos poliois deve posteriormente ser adicionada com uma velocidade lenta, cujo valor absoluto depende das reactividades dos grupos hidroxilo. Se necessário pode considerar-se um

esquema cinético mais complexo na análise da produção deste tipo de poliisocianatos, nomeadamente por consideração da formação de alofanatos e reacções secundárias devidas à presença de água.

As simulações apresentadas nesta secção e na anterior são demonstrativas da capacidade do método estequiométrico no tratamento de polimerizações com esquemas cinéticos complexos, não só em reactores fechados. Neste tipo de situações, o tratamento numérico dos problemas é imprescindível e são obtidas previsões rigorosas, tendo em conta efeitos de substituição sobre os grupos terminais.

3.7 RESUMO E CONCLUSÕES GERAIS

Desde há muito tempo que é reconhecida a importância dos processos de ramificação na produção de poliuretanos e poliureias. Reacções laterais como a formação de alofanatos, ou a formação de biuretos devido à presença de humidade no meio reaccional, podem influenciar drasticamente as propriedades do polímero produzido. O número reduzido de estudos existentes na descrição da estrutura ramificada destes materiais baseia-se na teoria dos processos ramificados, sendo portanto rigorosamente válidos apenas para sistemas sob controlo termodinâmico. Por esta razão, e de modo a obter uma descrição destes sistemas quando controlados cineticamente, foi feito o seu estudo através do método estequiométrico.

Para primeiro exemplo de aplicação foi escolhido o caso da produção de poliuretanos segmentados lineares. Com este exemplo foi ilustrada a possibilidade do uso do método estequiométrico no tratamento de sistemas que iniciam a polimerização com produtos pré-polimerizados. A descrição detalhada feita para estes produtos pode ser útil, por exemplo, na previsão dos seus cromatogramas.

A influência na reacção de formação de alofanatos na produção de poliuretanos segmentados foi também quantificada através do método estequiométrico. Foram determinadas condições críticas de gelificação, massas moleculares médias e distribuições de graus de polimerização, antes e depois da gelificação. Foram abordados pormenores importantes relacionados com a integração numérica ao longo das características no domínio real e complexo. De modo a comparar as previsões de equilíbrio com as do modelo irreversível foi também apresentado o tratamento que permite descrever estes sistemas em termos da teoria dos processos ramificados. As comparações apresentadas podem ser úteis na discussão das condições de reversibilidade da reacção de formação de alofanatos.

Através do método estequiométrico foi também feita a descrição de um sistema formado simplesmente por uma solução homogénea dum diisocianato na presença de água. Foi

determinado que nestes sistemas simples, pode ocorrer a gelificação devido às reacções que envolvem os isocianatos com a água, aminas e ureias. As previsões apresentadas podem ser úteis na determinação de dados cinéticos destas reacções secundárias.

Por último, foram analisados dois exemplos de aplicação do método estequiométrico uma perspectiva mais industrial. Foi estudada a influência simultânea das reacções laterais, anteriormente analisadas de uma forma individual, na produção de poliuretanos segmentados. Através desta análise, concluiu-se que em condições próximas das usadas industrialmente (baixa concentração de água) a reacção de formação de alofanatos pode assumir um papel fundamental. Este exemplo ilustrou a capacidade do método estequiométrico no tratamento de polimerizações com esquemas cinéticos complexos, nomeadamente com a ocorrência de efeitos de substituição. A utilidade prática do tratamento introduzido através do método estequiométrico revelou-se em último lugar através da análise da produção, em reactor semi-fechado, de poliisocianatos ramificados. As previsões apresentadas permitem determinar as condições óptimas de operação relativamente à velocidade e ordem de adição dos reagentes.

3.8 LISTA DE SÍMBOLOS

a	Vector do número de grupos terminais.
a_e	Fragmento estrutural constituído pela ligação entre grupo alofanato e diol curto (ver tabela 3.3.4).
a_{e21}	Fracção de unidades do tipo a_e com duas ligações infinitas através dos isocianatos e ligação finita através do diol curto (equação (3.3.88)).
a_{e22}	Fracção de unidades do tipo a_e com uma ligação infinita através do diol curto e uma ligação infinita e outra finita através dos isocianatos (equação (3.3.90)).
a_{e22}	Fracção de unidades do tipo a_e com três ligações infinitas (equação (3.3.92)).
A_i	Concentração molar de grupos reactivos A_i .
a_i	Número de grupos reactivos do tipo A_i .
a_p	Fragmento estrutural constituído pela ligação entre grupo alofanato e pré-polímero (ver tabela 3.3.4).
a_{p21}	Fracção de unidades do tipo a_p com duas ligações infinitas através dos isocianatos e ligação finita através do diol curto (equação (3.3.89)).
a_{p21}	Fracção de unidades do tipo a_p com uma ligação infinita através do pré-polímero e uma ligação infinita e outra finita através dos isocianatos (equação (3.3.91)).
a_{p21}	Fracção de unidades do tipo a_p com três ligações infinitas (equação (3.3.93)).
C_A	Razão de reactividade dos grupos amina, relativamente aos hidroxilos do pré-polímero, na reacção com grupos isocianato (equação (3.5.3)).

C_{OH}	Razão de reactividade dos hidroxilos do extensor de cadeia, relativamente aos do pré-polímero, na reacção com isocianatos (equação (3.3.36)).
C_{OH}^*	Razão de reactividade dos hidroxilos de unidades convertidas de diol curto relativamente, aos hidroxilos do pré-polímero, na reacção com grupos isocianato (equação (3.5.4)).
C_{OH_1}	Razão de reactividade dos hidroxilos pertencentes a unidades de triol com um hidroxilo por converter, relativamente aos hidroxilos do pré-polímero, na reacção com grupos isocianato (equação (3.6.7)).
C_{OH_2}	Razão de reactividade dos hidroxilos pertencentes a unidades de triol com dois hidroxilos por converter, relativamente aos hidroxilos do pré-polímero, na reacção com grupos isocianato (equação (3.6.6)).
C_{OH_3}	Razão de reactividade dos hidroxilos pertencentes a unidades por converter de triol, relativamente aos hidroxilos do pré-polímero, na reacção com grupos isocianato (equação (3.6.5)).
C_U	Razão de reactividade dos grupos uretano, relativamente aos hidroxilos do pré-polímero, na reacção com isocianatos (equação (3.3.37)).
C_{UR}	Razão de reactividade dos grupos ureia, relativamente aos grupos amina, na reacção com grupos isocianato (equação (3.4.9)).
C_W	Razão de reactividade da água, relativamente aos grupos amina, na reacção com grupos isocianato (equação (3.4.8)).
C'_{UR}	Razão de reactividade dos grupos ureia, relativamente aos hidroxilos do pré-polímero, na reacção com grupos isocianato (equação (3.5.2)).
C'_W	Razão de reactividade da água, relativamente aos hidroxilos do pré-polímero, na reacção com grupos isocianato (equação (3.5.1)).
D	Determinante (equação (3.3.51)).
D_a	Número de Damkohler definido na equação (3.6.4).
E	Majorante do erro cometido na obtenção da distribuição de graus de polimerização (ver tabela 3.3.3).
\bar{F}_0^m	Função geradora de probabilidades de ligação de uma unidade X_m na raiz de uma árvore genealógica.
\bar{F}_1^m	Função geradora de probabilidades de ligação de uma unidade X_m que não está na raiz de uma árvore genealógica.
\bar{F}_1^{mj}	Função geradora de probabilidades de ligação de uma unidade X_j que não está na raiz de uma árvore genealógica e que está ligada na geração anterior a uma unidade do tipo X_m .
f_i	Funcionalidade da unidade X_i .
f_{pn}	Funcionalidade média em número do pré-polímero.
f_{pw}	Funcionalidade média em peso do pré-polímero (equação (3.3.55)).
g	Número da geração numa árvore genealógica.
i	Unidade imaginária.
k_i^*	Constante cinética aparente da reacção unimolecular do grupo A_i sem formação de ligação intermolecular.
k_{IU}^+	Pseudo constante cinética da reacção directa no equilíbrio entre isocianatos, uretanos e alofanatos.

k_{IU}^-	Pseudo constante cinética da reacção inversa no equilíbrio entre isocianatos, uretanos e alofanatos.
K_{eq}	Constante de equilíbrio entre isocianatos, uretanos e alofanatos.
k_{IA}	Pseudo constante cinética da reacção entre isocianatos e grupos amina.
k_{IE}	Pseudo constante cinética da reacção entre grupos isocianato e grupos hidroxilo do extensor de cadeia.
k_{ij}	Constante cinética aparente da reacção bimolecular entre A_i e A_j com formação de ligação intermolecular.
k_{IOH}	Pseudo constante cinética da reacção genérica entre grupos isocianato e grupos hidroxilo.
k_{IOH_1}	Pseudo constante cinética da reacção entre isocianatos e grupos hidroxilo pertencentes a uma unidade de triol com um grupo hidroxilo por converter.
k_{IOH_2}	Pseudo constante cinética da reacção entre isocianatos e grupos hidroxilo pertencentes a uma unidade de triol com dois grupos hidroxilo por converter.
k_{IOH_3}	Pseudo constante cinética da reacção entre isocianatos e grupos hidroxilo pertencentes a uma unidade de triol por converter.
k_{IOH_c}	Pseudo constante cinética da reacção entre isocianatos e grupos hidroxilo pertencentes a unidades de diol curto por converter.
k_{IOH_s}	Pseudo constante cinética da reacção entre isocianatos e grupos hidroxilo pertencentes a unidades de diol curto convertidas.
k_{IPE}	Pseudo constante cinética da reacção entre grupos isocianato e grupos hidroxilo do pré-polímero.
k_{IU}	Pseudo constante cinética da reacção genérica entre grupos isocianato e grupos uretano.
k_{IUR}	Pseudo constante cinética da reacção entre isocianatos e grupos ureia.
k_{IW}	Pseudo constante cinética da reacção entre isocianatos e água.
$\overline{M}_{X_{mn}}$	Massa molecular média em número atribuída à junção interna V_{jmnk} .
M_{A_i}	Massa molecular do grupo reactivo A_i .
M_E	Valor de massa molecular definido na equação (3.2.50).
$M_I, M_e, M_{PE}, M_{ue}, M_{up}, M_{ae}$ e M_{ap}	Valor de massa molecular atribuído a cada fragmento do tipo respectivo (ver equação (3.3.75)).
$M_P(a, x, v)$	Massa molecular das moléculas de polímero com a grupos reactivos, x motivos repetitivos e v grupos de ligação.
M_R	Valor de massa molecular definido na equação (3.2.50).
m_S	Massa de material solúvel (equação (3.3.75)).
M_{SP}	Massa molecular do subproduto libertado na produção de diois de cadeia longa (água no caso de um poliéster).
m_T	Massa total (equação (3.3.77)).
M_{V_j}	Massa molecular do grupo de ligação V_j .
M_{X_m}	Massa molecular da unidade repetitiva X_m .
\overline{M}_n	Massa molecular média em número.
\overline{M}_w	Massa molecular média em peso.
\overline{M}_z	Massa molecular média "z".

N	Número total de pontos em que é discretizada a circunferência de integração na inversão numérica da transformada discreta de graus de polimerização.
N_A	Número total de tipos diferentes de grupos reactivos que é possível distinguir.
N_{EANC}	Número de cadeias elasticamente activas por número total de fragmentos (equação (3.3.81)).
N_{EANC}^C	Número de cadeias elasticamente activas por número total de fragmentos calculada tendo em conta a formação de unidades duras (equação (3.3.101)).
n_f	Número total de fragmentos (equação (3.3.78)).
$n_l, n_e, n_{PE}, n_{ue}, n_{up},$ $n_{ue} \text{ e } n_{up}.$	Número fragmentos do tipo respectivo (ver equação (3.3.75)).
N_V	Número total de tipos diferentes de grupos de ligação que é possível distinguir.
N_X	Número total de tipos diferentes de unidades repetitivas que é possível distinguir.
$P(a, x, v)$	Concentração molar do conjunto de moléculas $P(a, x, v)$.
$P^*(0)$	Concentração molar de moléculas com zero motivos de diisocianato obtida por inversão numérica da transformada discreta (ver tabela 3.3.3).
$\bar{P}(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas.
$\bar{P}_M(\mu)$	Transformada discreta da distribuição de massas moleculares.
$\bar{P}_w(\xi)$	Transformada discreta da distribuição de graus de polimerização em número de motivos.
$\bar{P}_X(\xi)$	Transformada discreta da distribuição global de graus de polimerização.
$\bar{P}_{X_k}(\xi_k)$	Transformada discreta da distribuição marginal de graus de polimerização relativamente ao número de unidades X_k .
p_i	Conversão de grupos reactivos A_i .
$P_n(x_k)$	Distribuição de graus de polimerização marginal em número relativamente ao número de unidades X_k .
$P_w(x)$	Distribuição de graus de polimerização em número de motivos.
$P_w(x_k)$	Distribuição de graus de polimerização marginal em peso relativamente ao número de unidades X_k .
$P_X(x)$	Distribuição global de graus de polimerização.
$P_{X_k}(x_k)$	Distribuição marginal de graus de polimerização relativamente ao número de unidades X_k .
Q	Caudal.
r_2	Razão molar inicial entre grupos hidroxilo do extensor de cadeia e grupos isocianato.
r_3	Razão molar inicial entre grupos hidroxilo do pré-polímero e grupos isocianato.
R_j	Velocidade de formação por reacção química das espécies j .
r_{PE}	Razão molar inicial entre diácido e diol na produção de um poliéster-diol.
R_{VL}	Variação do volume de reacção devido a reacção química.
t	Tempo de reacção.
$\bar{T}_{mn}(\alpha_j, \zeta)$	Transformada discreta da distribuição do número de cadeias infinitas.

$T_{mn}(\mathbf{a}, z)$	Concentração molar de junções $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$ (distribuição do número de cadeias infinitas) ligadas a \mathbf{a} grupos terminais da qual partem z ligações com continuação infinita.
\mathbf{u}	Vector de probabilidades de extinção.
u_e	Fragmento estrutural constituído pela ligação entre uretano e diol curto (ver tabela 3.3.4).
u_{e2}	Fracção de unidades do tipo u_e com duas ligações com continuação infinita (equação 3.3.86).
u_{ij}	Fracção de grupos de ligação V_{ij} com continuação finita no sentido de i para j (probabilidade de extinção).
u_p	Fragmento estrutural constituído pela ligação entre uretano e pré-polímero (ver tabela 3.3.4).
u_{p2}	Fracção de unidades do tipo u_p com duas ligações com continuação infinita (equação 3.3.87).
\mathbf{v}	Vector do número de grupos de ligação.
$\bar{V}_{ij}(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de cadeias pendentes.
$V_{ij}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$	Concentração molar (distribuição de cadeias pendentes) de grupos de ligação V_{ij} no seguimento dos quais, e no sentido de i para j , estão \mathbf{a} grupos terminais, \mathbf{x} motivos repetitivos e \mathbf{v} grupos de ligação.
$V_{ij}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$	Concentração molar de grupos de ligação V_{ij} no seguimento dos quais, e no sentido de i para j , estão \mathbf{a} grupos terminais, \mathbf{x} motivos repetitivos e \mathbf{v} grupos de ligação.
V_j	Concentração molar de grupos de ligação V_j .
v_j	Número de grupos de ligação do tipo V_j .
V_L	Volume de reacção.
w_G	Fracção mássica de material insolúvel.
w_i	Fracção mássica do componente i .
w_S	Fracção mássica de material solúvel.
\mathbf{x}	Vector do número de unidades repetitivas.
$\bar{X}_{mn}(\alpha_J, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de junções.
\bar{x}_{w_m}	Grau de polimerização médio em peso relativamente às unidades \mathbf{X}_m .
X_m	Concentração molar de unidades repetitivas \mathbf{X}_m .
x_m	Número de unidades repetitivas do tipo \mathbf{X}_m .
x_{mi}	Número de sub-unidades do tipo i na unidade repetitiva \mathbf{X}_m .
$X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$	Concentração molar de junções $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$ (distribuição de junções) ligadas a \mathbf{a} grupos terminais e \mathbf{v} grupos de ligação.
Símbolos Gregos	
α	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector \mathbf{a} do número de grupos reactivos pertencentes às espécies de polímero.
α_i	Componente de ordem i do vector α .
$\chi(n_s)$	Probabilidade de uma sequência de unidades duras efectivamente não ramificada tamanho n_s (equação (3.3.97)).
δ_{ij}^{kl}	Delta de Kronecker definido na equação (3.3.52).

ϕ_e	Fracção molar de grupos isocianato convertidos em grupos alofanato que estão ligados ao diol curto (equação (3.3.59)).
ϕ_{f1}	Fracção molar de pré-polímero monofuncional.
ϕ_{f2}	Fracção molar de pré-polímero bifuncional.
ϕ_{NCO}	Razão molar inicial entre grupos isocianato e a totalidade de grupos hidroxilo (equação (3.2.58)).
ϕ_p	Fracção molar de grupos isocianato convertidos em grupos alofanato que estão ligados ao pré-polímero (equação (3.3.58)).
ϕ_{PE}	Fracção molar inicial de hidroxilos pertencente ao diol de cadeia longa (equação (3.2.57)).
ϕ_w	Razão molar inicial entre água e grupos isocianato (equação (3.4.10)).
η_i^*	Variação do volume de reacção por mole de grupo de referência numa reacção de A_i sem formação de ligação intermolecular.
η_{ij}	Variação do volume de reacção por mole de grupo de referência numa reacção entre A_i e A_j com formação de ligação intermolecular..
φ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector v do número de grupos de ligação pertencentes às espécies de polímero.
φ_j	Componente de ordem j do vector φ .
Λ_i	Derivada parcial de \bar{P} em relação a $\log \alpha_i$.
μ	Parâmetro de Laplace da transformada discreta da distribuição de massas moleculares.
μ_e	Concentração de junções elasticamente activas.
v_i^*	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ik}^* .
\bar{v}_i^*	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos v_{ik}^* : $\bar{v}_i^* = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ik}^*}$
\bar{v}_{ij}	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos v_{ijk} : $\bar{v}_{ij} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ijk}}$
v_e	Concentração de cadeias elasticamente activas.
v_e^C	Concentração de cadeias elasticamente activas calculada tendo em conta a formação de unidades duras (equação (3.3.102)).
v_{ij}^*	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ijk}^* .
v_{ij}	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ijk} .
v_{ijk}	Variação do número de grupos reactivos A_k na unidade a que pertence A_i quando este reage com A_j através de uma ligação com formação de ligação intermolecular.
ρ_L	Densidade de solução líquida (equação (3.4.7)).
τ	Tempo de passagem.
$\bar{\omega}_{ij}$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos ω_{ijk} : $\bar{\omega}_{ij} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{ijk}}$
ω_{ij}	Vector de coeficientes estequiométricos ω_{ijk} .

ω_{ijk}	Varição global do número de grupos reactivos A_k aquando da reacção de A_i com A_j para formação de ligação intermolecular.
$\Omega_{X_{mj}}$	Fracção molar da subespécie X_{mj} no monómero X_m
ξ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector x do número de unidades repetitivas pertencentes às espécies de polímero.
ξ_m	Componente de ordem m do vector ξ .
ξ_{mi}	Parâmetro de Laplace associado ao número de sub-unidades do tipo i na unidade repetitiva X_m .
ψ_1	Probabilidade de uma sequência dura efectivamente não ramificada terminar por uma unidade a partir da qual parte uma cadeia flexível com continuação infinita (equação (3.3.94)).
ψ_2	Probabilidade de uma sequência dura efectivamente não ramificada terminar por uma unidade a partir da qual partem três ligações infinitas (EANJ) (equação (3.3.95)).
ψ_3	Probabilidade de um fragmento “alofanato” com duas ligações duras infinitas e ligação flexível finita pertencer a uma sequência de unidades duras efectivamente não ramificada (equação (3.3.96)).
ψ_4	Probabilidade de uma ligação dura que parte de uma EANJ contar para as EANC (equação (3.3.98)).
ψ_5	Probabilidade de uma ligação dura que parte de uma EANJ não contar para as EANC (equação (3.3.99)).
ζ	Parâmetro de Laplace associado ao número de ligações com continuação infinita que partem de cada junção.
Índices inferiores	
0	Inicial.
eq	Equilíbrio químico.
F	Entrada.
Índices superiores	
$\bar{}$	Transformada discreta
Abreviaturas	
0_{N_A}	Vector de N_A componentes iguais a zero.
1	Designação genérica para vector com todas componentes iguais a um.
1_{N_A}	Vector de N_A componentes iguais a um.
1_{N_V}	Vector de N_V componentes iguais a um.
1_{N_X}	Vector de N_X componentes iguais a um.
A	Grupo alofanato.
A_i	Designação genérica para grupo reactivo do tipo i ($i = 1, N_A$)
EANC	Cadeia elasticamente activa.
EANJ	Junção elasticamente activa.
HDI	Hexametileno diisocianato.
$\text{Im}(z)$	Parte imaginária de um número complexo z .
MDI	4,4'-difenilmetano-diisocianato.
ME	Método estequiométrico.
NDI	1,5-naftaleno diisocianato.
$P(a, x, v)$	Designação genérica de todas as moléculas que contêm a grupos reactivos, x motivos repetitivos e v grupos de ligação.
PE	Pré-polímero (geralmente poliéster-poliol).
PGF	Função geradora de probabilidades.
$\text{Re}(z)$	Parte real de um número complexo z .

S	Sequência de unidades duras efectivamente não ramificada.
TBP	Teoria dos processos ramificados.
TDI	Tolueno diisocianato.
$T_{mi}(a, z)$	Designação das junções $X_{mi}(a, v)$ ligadas a a grupos terminais das quais partem z ligações com continuação infinita.
TOP	1,1,1-tri-hidroximetil-propano.
U	Grupo uretano.
$V_{ij}(a, x, v)$	Designação dos grupos de ligação V_{ij} no seguimento dos quais, e no sentido de i para j , estão a grupos terminais, x motivos repetitivos e v grupos de ligação.
V_j	Designação genérica para o grupo de ligação j ($j = 1, N_v$)
V_{jmnk}	Designação genérica para uma ligação entre as junções X_{mn} e X_{mk} no monómero X_m .
X_m	Designação genérica para unidade repetitiva do tipo m ($m = 1, N_x$)
X_{mn}	Designação genérica para a junção interna n do motivo m ($n = 1, N_{j_m}$ $m = 1, N_x$)
$X_{mn}(a, v)$	Designação das junções $X_{mn}(a, v)$ ligadas a a grupos terminais e v grupos de ligação.

3.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bordado, J. C. M., 1989, Reactores de polimerização para poliéster-uretanos, Tese de doutoramento, I.S.T., Lisboa
- Costa, M. R. P. F. N., Dias, R. C. S., 1994, A general kinetic analysis of non-linear irreversible copolymerizations, *Chem. Engng. Sci.*, **49**, 491-516.
- Dusek, K., Spirkova, M., Havlicek, I., 1990, Network formation of polyurethanes due to side reactions, *Macromolecules*, **23**, 1774-1781.
- Herrington, R., Nafziger, L., Hock, K., Moore, R., 1991, "Flexible polyurethane Foams", Herrington & Hock (Eds), Dow Plastics, Midland (USA).
- Kogon, I. C., 1958, Chemistry of Aryl Isocyanates: rate and equilibrium constants for the formation of ethyl α, γ -diarylallopphanate, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 83-86.
- Lipatova, T. E., Bakalo, L. A., Sirotinskaja, A. L., 1980, *Kinet. Katal.*, **21**, 1246.
- Oertel, G., 1985, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, Munich.

Saunders, J. H., Dobinson, F., 1976, The Kinetics of Polycondensation Reactions, C.H. Bamford, C.F.H. Tipper (Eds.) "Comprehensive Chemical Kinetics-Non radical polymerization", **15**, Elsevier.

Sebenik, A., Osredkar, U., Vizovisek, I., 1986, Identification of oligomers in the reaction of polyols with isocyanates by ^{13}C -NMR and GPC, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A23** (3), 369-379

Spirkova, M., Kubin M., Dusek, K., 1987, Side reactions in the formation of polyurethanes: model reactions between phenylisocyanate and 1-butanol, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A24** (10), 1151-1166.

Spirkova, M., Kubin M., Dusek, K., 1990, Side reactions in the formation of polyurethanes: stability of reaction products of phenyl isocyanate, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A27** (4), 509-522.

CAPÍTULO 4

Poliadições Não Lineares

4.1 INTRODUÇÃO

De uma forma simples, os processos de polimerização podem dividir-se em dois grandes grupos: as policondensações, em que o crescimento do polímero se verifica através da condensação de duas moléculas polifuncionais mais pequenas, e as poliadições, nas quais unidades de monómero são sucessivamente adicionadas a cadeias reactivas. Neste caso, a reactividade das cadeias macromoleculares deve-se ao facto de possuírem iões, ou espécies reactivas com um electrão desemparelhado (radicais livres), capazes de provocar a adição de novas unidades à cadeia.

Nos capítulos anteriores foram já analisados exemplos de processos de polimerização por policondensação. Foi o caso da formação de poliuretanos por reacção entre grupos isocianato e hidroxilo e a reacção entre grupos epóxido e amina no processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária. Neste capítulo será analisada a formação de polímeros não lineares através de processos de poliadição. Será dada uma atenção especial às poliadições iónicas, dado que, devido à sua maior complexidade, as polimerizações radicalares serão abordadas em particular no quinto capítulo.

Nos processos de polimerização por adição estão geralmente envolvidos monómeros insaturados. É no entanto possível distinguir diferentes mecanismos de adição destes monómeros. Pode estar envolvida a formação de catiões (polimerização cationica), aniões (polimerização aniónica), radicais livres (polimerização radicalar) ou ainda compostos de coordenação (polimerização coordenativa). O modo de polimerização de cada monómero depende fundamentalmente da sua polaridade e da estabilidade dos iões formados. Monómeros com grupos substituintes na ligação dupla electrodadores formam catiões estáveis e polimerizam cationicamente. Por outro lado, os monómeros com substituintes electroatractores na ligação dupla, polimerizam preferencialmente de forma aniónica. A polimerização radicalar pode considerar-se um caso intermediário, favorecido também por possíveis efeitos de conjugação sobre o monómero. De qualquer forma, muitos monómeros podem polimerizar por mais do que um mecanismo, incluindo a polimerização coordenativa. Por exemplo, é possível a formação de poliestireno por qualquer um dos mecanismos de adição, enquanto que o isobutileno só polimeriza cationicamente.

Sob o ponto de vista dos mecanismos cinéticos envolvidos, a grande diferença entre as polimerizações radicalares e iónicas é o facto de neste último tipo de polimerizações nunca ocorrer a terminação de cadeias activadas através da reacção entre duas espécies reactivas (iões). A desactivação das cadeias reactivas nas poliadições iónicas pode verificar-se por reacções

unimoleculares dos iões (desactivação espontânea) ou por reacções de transferência de cadeia em que os novos centros reactivos formados são demasiado fracos para propagar. As reacções de desactivação tornam-se particularmente importantes nas poliadições iónicas quando se verifica a presença de impurezas no meio reaccional. É o caso de certos compostos aromáticos, olefinas, compostos acetilénicos ou heterocíclicos. Em contraste com as polimerizações radiculares, as polimerizações iónicas apresentam também elevadas velocidades de polimerização e baixas temperaturas de reacção (geralmente são conduzidas abaixo de 0 C). Por exemplo, a polimerização catiónica do isobutileno catalisada por AlCl_3 ou BF_3 decorre em poucos segundos a -100 C. Este tipo de condições de reacção constituem um factor limitativo da aplicação industrial de algumas polimerizações iónicas.

De um processo de poliadição fazem parte obrigatoriamente as etapas de iniciação e propagação. Na etapa de iniciação o monómero (M) é activado pelo iniciador (I) dando origem ao monómero activado (R_1). Na etapa de propagação, o monómero activado ou uma cadeia de polímero activado de grau de polimerização x (R_x) adiciona mais uma unidade de monómero e aumenta o grau de polimerização em uma unidade. No caso linear e considerando o equilíbrio químico destas duas etapas, pode fazer-se a representação genérica deste processo conforme a figura 4.1.1.

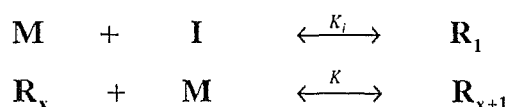


Figura 4.1.1 Representação genérica do equilíbrio químico das etapas de iniciação e propagação numa poliadição linear.

A partir da definição das constantes de equilíbrio aparentes das duas etapas, as leis de acção de massas escrevem-se da seguinte forma:

$$K_i = \frac{R_1}{MI} \quad (4.1.1)$$

$$K = \frac{R_{x+1}}{MR_x} \quad (4.1.2)$$

A equação (4.1.2) conduz a uma distribuição de Schulz-Flory para a distribuição de graus de polimerização das cadeias activadas:

$$R_x = R_1 (KM)^{x-1} \quad (4.1.3)$$

O grau de polimerização médio em número do polímero é dado por:

$$\bar{x}_n = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} xR_x}{\sum_{x=1}^{\infty} R_x} = \frac{1}{1-KM} = \frac{1}{1-KM_0(1-\hat{X})} \quad (4.1.4)$$

Em que \hat{X} representa a conversão de monómero. Para que se verifique a formação de polímero, deve ser $\bar{x}_n \gg 1$, ou seja:

$$KM_0(1-\hat{X}) \approx 1 \quad (4.1.5)$$

Para além disso, convém também que a conversão de monómero seja próxima da total. Portanto, a polimerização é favorecida em termos termodinâmicos quando:

$$KM_0 \gg 1 \quad (4.1.6)$$

Usualmente, a concentração inicial de monómero é da ordem de $M_0 \approx 1 \text{ mol/dm}^3$ e portanto, a condição de polimerização (4.1.6) estabelece que não se verifica formação significativa de polímero para valores da constante de equilíbrio de propagação inferiores a $1 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Como as poliadições são em regra geral processos exotérmicos, isto significa que a constante de equilíbrio de propagação diminui com o aumento de temperatura. A temperatura tecto T_c define-se por convenção como o valor de temperatura para o qual $K = 1 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Acima deste valor de temperatura não se verifica a formação de polímero de elevada massa molecular em quantidades consideráveis. Atendendo à lei de Van't Hoof:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta\bar{S}^0}{R} - \frac{\Delta\bar{H}^0}{RT}\right) \quad (4.1.7)$$

A temperatura tecto é então dada por:

$$T_c = \frac{\Delta\bar{H}^0}{\Delta\bar{S}^0} \quad (4.1.8)$$

Em certos casos particulares (caso do enxofre sob a forma de moléculas cíclicas de oito átomos) verifica-se o aumento da constante de equilíbrio com a temperatura. Nestes casos, só para valores de temperatura superiores à temperatura chão se verifica a formação de polímero de elevada massa molecular.

Na tabela 4.1.1 estão representadas as temperaturas tecto de alguns monómeros com ligações duplas. A principal diferença a assinalar verifica-se na comparação entre monómeros com ligações duplas vinílicas ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) e não vinílicas ($\text{X}-\text{C}(\text{Y})=\text{CH}_2$ $\text{Y} \neq \text{H}$). Os polímeros resultantes de olefinas vinílicas (polietileno, poliestireno, poli(1,3-butadieno) e

poli(1,4-isoprenileno)) são mais estáveis termodinamicamente do que os que resultam das olefinas não vinílicas (metacrilato de metilo, isobuteno e α -metilestireno). Os dados representados nessa tabela indicam também que os polímeros resultantes de fluorolefinas são ainda mais estáveis do que os vinílicos. Por outro lado, os poliacetais derivados dos aldeídos são bastante instáveis e só o polímero formado a partir do formaldeído não despolimeriza à temperatura ambiente.

Tabela 4.1.1 Temperaturas tecto para poliadições de monómeros contendo ligações duplas.

Monómero	Estrutura química	Temperatura tecto T_c (C)
Etileno	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	610
Estireno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$	395
1,3-butadieno	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	585
Isopreno	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$	466
Metacrilato de metilo	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	198
Isobuteno	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	175
α -metilestireno	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$	66
Tetrafluoroetileno	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	1100
Formaldeído	$\text{CH}_2 = \text{O}$	116
Butiraldeído	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH} = \text{CH}_2$	-45

Para além de compostos contendo ligações duplas, também monómeros cíclicos podem ser polymerizados por processos de poliadição através da abertura do ciclo por adição de um ácido ou base forte. É o caso, por exemplo, do óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, caprolactona e caprolactama. Por sua vez, cicloolefinas como por exemplo o ciclohexeno e compostos com ligações triplas (acetileno por exemplo) podem ser polymerizados usando iniciadores de Ziegler-Natta.

Como foi referido anteriormente, tomando precauções especiais de modo a eliminar a possibilidade de presença de impurezas no meio reaccional, as polymerizações iónicas podem decorrer na ausência de reacções de terminação e transferência. A formação de sistemas de polymerização com estas propriedades é particularmente comum nas poliadições aniónicas e os polímeros assim formados, apresentam distribuições de graus de polymerização extremamente apertadas (que para efeitos práticos podem considerar-se muitas vezes monodispersas). Teoricamente, nestes sistemas, as espécies reactivas permanecem indefinidamente activas e por essa razão estas polymerizações são designadas por polymerizações "vivas". As poliadições vivas constituem também uma técnica de preparação de copolímeros com uma composição pré-

especificada através da realização da copolimerização com um programa particular de adição dos monómeros. Quando se pretende terminar a polimerização, é necessária a adição de um agente de terminação ao meio reaccional (água por exemplo). Uma poliadição viva com iniciação instantânea pode ser representada genericamente conforme a figura 4.1.2:

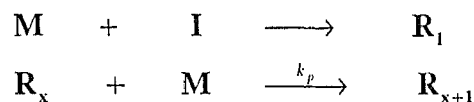


figura 4.1.2 Representação genérica do esquema cinético de uma poliadição linear com iniciação instantânea e na ausência de reacções de terminação e transferência.

Neste caso, as leis cinéticas que definem a distribuição de graus de polimerização podem escrever-se da seguinte forma:

$$\frac{dR_1}{dt} = -k_p M R_1 \quad (4.1.9)$$

$$\frac{dR_x}{dt} = k_p M (R_{x-1} - R_x) \quad \text{se } x \geq 2 \quad (4.1.10)$$

As condições iniciais são dadas por:

$$R_1(0) = I \quad (4.1.11)$$

$$R_x(0) = 0 \quad \text{se } x \geq 2 \quad (4.1.12)$$

Da aplicação da transformada discreta às equações (4.1.9) e (4.1.10) resulta:

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = k_p M (\xi - 1) \bar{R} \quad (4.1.13)$$

Sendo:

$$\bar{R}_{\xi=0} = I\xi \quad (4.1.14)$$

Da integração de (4.1.13) resulta:

$$\bar{R} = I\xi e^{(\xi-1)(r\hat{X}-1)} \quad (4.1.15)$$

Em que r representa a razão molar inicial entre monómero e iniciador. A expansão em série de Mac Laurin da expressão anterior permite determinar a distribuição de graus de polimerização. Trata-se de uma distribuição de Poisson, com grau de polimerização médio em número $\bar{x}_n = r\hat{X}$:

$$\bar{R} = I\xi e^{(\xi-1)(r\bar{X}-1)} \quad (4.1.16)$$

A análise das polimerizações de sistemas reais pode no entanto ser bem mais complicada do que os casos simples até agora apresentados. Mesmo no caso linear, e particularmente nas poliadições radicalares, podem ocorrer múltiplas reacções de terminação e transferência de cadeia que fazem aumentar o grau de complexidade destas polimerizações. É no entanto às poliadições não lineares que estão associadas as maiores dificuldades de tratamento destes sistemas de polimerização.

As poliadições não lineares podem ocorrer na polimerização de monómeros com uma ligação dupla simples como, por exemplo, no caso do acetato de vinilo, em que se verifica a reacção de transferência ao polímero. Podem também estar associadas às copolimerizações de monómeros de múltiplas ligações duplas como, por exemplo, no caso da polimerização do metacrilato de metilo com dimetacrilato de etilenoglicol. A polimerização radicalar destes dois sistemas é analisada em pormenor no quinto capítulo.

A formação de polímeros ramificados através da polimerização viva de monómeros polivinílicos constitui também um problema importante e com relevância prática. É o caso por exemplo da polimerização viva do estireno com butadieno na produção industrial de borracha sintética. A homopolimerização e a copolimerização do butadieno é um assunto de importância actual como comprovam os estudos recentemente feitos por Yakubovich *et al.* (1996). Neste trabalho é apresentada a possibilidade de iniciação da polimerização aniónica do butadieno (e seus copolímeros) através de compostos organosódio em substituição dos iniciadores do tipo organolítio. Este estudo reflecte também a importância da etapa de iniciação (que muitas vezes é desprezada) na descrição rigorosa destes sistemas de polimerização.

Apesar da importância prática das poliadições vivas de monómeros polivinílicos, a simulação teórica destes sistemas de polimerização apresenta diversas dificuldades. A teoria dos processos ramificados permite a descrição rigorosa destes sistemas quando controlados termodinamicamente. O mesmo não se passa no entanto para sistemas sob controlo cinético (como é o caso das poliadições vivas) para os quais as previsões da teoria de equilíbrio se apresentam inadequadas. Recentemente foi apresentada por Tobita (1994) uma teoria cinética, baseada na simulação pelo método de Monte Carlo, aplicada à análise das poliadições vivas de um monómero monovinílico com outro divinílico. Neste trabalho foi demonstrado que para iniciação instantânea a distribuição de graus de polimerização do polímero obtido é multimodal.

Um método cinético foi também usado por Litvinenko (1996) no estudo teórico da poliadição viva de um monómero monofuncional. Mais concretamente, foi estudada a influência

das reacções de transferência de cadeia na distribuição de massas moleculares do polímero obtido. Foi determinado que, numa cascata de reactores contínuos, a reacção de transferência ao polímero é de importância fundamental e pode mesmo causar gelificação. Este aspecto será abordado no quinto capítulo aquando do estudo da polimerização radicalar do acetato de vinilo.

A generalidade do método estequiométrico permite fazer também o estudo das poliadições não lineares e quantificar a influência de múltiplos mecanismos secundários nas propriedades dos polímeros obtidos, nomeadamente por intermédio poliadições vivas. O objectivo deste capítulo é precisamente a aplicação do método estequiométrico à análise deste tipo de sistemas. Nesta análise serão inicialmente considerados mecanismos cinéticos simples que serão gradualmente tornados mais complexos através da introdução de processos usualmente não considerados na análise destes sistemas. Será assim estudada a influência da etapa de iniciação, ocorrência de efeitos de substituição sobre as ligações duplas e reacções de transferência de cadeia. Na análise dos sistemas mais complexos não é possível o uso de soluções analíticas e por isso serão abordados aspectos do cálculo numérico destes sistemas, cujo comportamento pode ser substancialmente diferente das policondensações.

O método estequiométrico permite fazer também o cálculo das propriedades elásticas do gel dos materiais em análise, como será demonstrado através de um caso simples. Este facto é relevante porque podem assim estabelecer-se comparações com as previsões destas propriedades através da teoria de equilíbrio (teoria dos processos ramificados) e um método cinético (método estequiométrico). Como será demonstrado, a diferença entre as previsões dos dois métodos é apreciável, não só no que diz respeito às propriedades elásticas do gel mas também ao valor da conversão de gelificação e massas moleculares médias.

4.2 DISTRIBUIÇÕES DE GRAUS DE POLIMERIZAÇÃO NAS POLIADIÇÕES NÃO LINEARES

4.2.1 Igual reactividade das ligações duplas e ausência de reacções de transferência de cadeia.

Considerando a ausência de reacções de transferência de cadeia, uma poliadição iónica pode ser descrita através de dois passos reaccionais: a etapa de iniciação em que se verifica a reacção do iniciador com o monómero para originar um ião do monómero, e a etapa de propagação em que as unidades de monómero se vão adicionado sucessivamente por reacção com outras já iniciadas. Na tabela 4.2.1 está representada a designação genérica que será utilizada para as unidades repetitivas consideradas numa poliadição não linear. A descrição deste sistema é adicionalmente simplificada se for considerado que todas as ligações duplas têm

a mesma reactividade. Na tabela 4.2.2 estão descritos os grupos químicos que devem ser considerados na descrição de uma poliadição com estas características.

Tabela 4.2.1 Descrição das unidades repetitivas consideradas numa poliadição não linear.


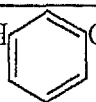
Unidade repetitiva	Exemplo	Designação
Monómero monofuncional	$\text{CH}_2=\text{CH}$  Estireno	X_1
Monómero multifuncional	$\text{CH}_2=\text{CH}$  $\text{CH}=\text{CH}_2$ Divinilbenzeno	X_2
Fragmento do iniciador	$\text{C}_4\text{H}_9 -$ Fragmento do butil lítio	X_3

Tabela 4.2.2 Descrição dos grupos reactivos considerados numa poliadição em que se verificam apenas etapas iniciação e propagação com igual reactividade das ligações duplas.

Grupo reactivo	Exemplo	Designação
Ião de ligação dupla	$-\text{CH}_2 - \underset{ }{\text{CH}}^-$ Ião de ligação dupla do estireno ou divinilbenzeno	A_1
Ligação dupla	$\text{CH}_2 = \underset{ }{\text{CH}}$ Ligação dupla do estireno ou divinilbenzeno	A_2
Ião do iniciador	C_4H_9^- Anião do butil lítio	A_3

De acordo com o esquema cinético anteriormente referido, as duas reacções químicas que se verificam no processo de poliadição podem ser representadas simbolicamente conforme a tabela 4.2.3. Note-se que o número de grupos reactivos e reacções químicas consideradas pode aumentar caso se admita diferentes reactividades para grupos do mesmo tipo como por exemplo no caso dos monómeros com múltiplas ligações duplas.

Na tabela 4.2.3 são também apresentados os coeficientes estequiométricos dos grupos reactivos nas reacções do processo, de acordo com notação do método estequiométrico. Como habitualmente, estes coeficientes estequiométricos podem ser representados de uma forma compacta na forma matricial, como é dado pelas equações (4.2.1) e (4.2.2).

Tabela 4.2.3 Representação genérica do esquema cinético de uma poliadição em que se verificam apenas etapas de iniciação e propagação e igual reactividade de ligações duplas.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Iniciação das ligações duplas	$A_3 + A_2 \xrightarrow{k_i=k_{23}} A_1$	$\bar{v}_{32} = 1/\alpha_3 \quad \bar{v}_{23} = \alpha_1/\alpha_2$
Propagação das ligações duplas	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_p=k_{12}} A_1$	$\bar{v}_{21} = \alpha_1/\alpha_2 \quad \bar{v}_{12} = 1/\alpha_1$

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\alpha_1} & 0 \\ \frac{\alpha_1}{\alpha_2} & 0 & \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \\ 0 & \frac{1}{\alpha_3} & 0 \end{bmatrix} \quad (4.2.1)$$

$$[\bar{\omega}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\alpha_2} & 0 \\ \frac{1}{\alpha_2} & 0 & \frac{\alpha_1}{\alpha_3\alpha_2} \\ 0 & \frac{\alpha_1}{\alpha_3\alpha_2} & 0 \end{bmatrix} \quad (4.2.2)$$

A obtenção da distribuição de graus de polimerização passa também como habitualmente pela integração do sistema de equações diferenciais ordinárias associado ao problema, de acordo com o método das características. Neste caso, e em reactor fechado, o problema é resolvido através da integração do seguinte sistema de dez equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{dA_1}{dt} = k_{23}A_2A_3 \quad (4.2.3)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = -(k_{12}A_1 + k_{23}A_3)A_2 \quad (4.2.4)$$

$$\frac{dA_3}{dt} = -k_{23}A_2A_3 \quad (4.2.5)$$

$$\frac{d \log \alpha_1}{dt} = k_{12} \left(A_2 - \frac{1}{\alpha_2} A_2 \right) \quad (4.2.6)$$

$$\frac{d \log \alpha_2}{dt} = k_{12} \left(A_1 - \frac{1}{\alpha_2} \Lambda_1 \right) + k_{23} \left(A_3 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2 \alpha_3} \Lambda_3 \right) \quad (4.2.7)$$

$$\frac{d \log \alpha_3}{dt} = k_{23} \left(A_2 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2 \alpha_3} \Lambda_2 \right) \quad (4.2.8)$$

$$\frac{d \Lambda_1}{dt} = k_{23} \frac{\alpha_1}{\alpha_3 \alpha_2} \Lambda_3 \Lambda_2 \quad (4.2.9)$$

$$\frac{d \Lambda_2}{dt} = -k_{12} \frac{1}{\alpha_2} \Lambda_1 \Lambda_2 - k_{23} \frac{\alpha_1}{\alpha_2 \alpha_3} \Lambda_2 \Lambda_3 \quad (4.2.10)$$

$$\frac{d \Lambda_3}{dt} = -k_{23} \frac{\alpha_1}{\alpha_2 \alpha_3} \Lambda_2 \Lambda_3 \quad (4.2.11)$$

$$\frac{d \bar{P}}{dt} = -k_{12} \frac{1}{\alpha_2} \Lambda_1 \Lambda_2 - k_{23} \frac{\alpha_1}{\alpha_2 \alpha_3} \Lambda_2 \Lambda_3 \quad (4.2.12)$$

As condições iniciais do problema são:

$$A_1(0) = A_{10} \quad (4.2.13)$$

$$A_2(0) = A_{20} \quad (4.2.14)$$

$$A_3(0) = A_{30} \quad (4.2.15)$$

$$\alpha_1(0) = \alpha_{10} \quad (4.2.16)$$

$$\alpha_2(0) = \alpha_{20} \quad (4.2.17)$$

$$\alpha_3(0) = \alpha_{30} \quad (4.2.18)$$

$$\Lambda_1(0) = \frac{\partial \bar{P}_0}{\partial \log \alpha_{10}} = \Lambda_{10} \quad (4.2.19)$$

$$\Lambda_2(0) = \frac{\partial \bar{P}_0}{\partial \log \alpha_{20}} = \Lambda_{20} \quad (4.2.20)$$

$$\Lambda_3(0) = \frac{\partial \bar{P}_0}{\partial \log \alpha_{30}} = \Lambda_{30} \quad (4.2.21)$$

$$\bar{P}(0) = \bar{P}_0 \quad (4.2.22)$$

Tal como em alguns casos apresentados anteriormente, é também neste caso possível obter uma solução analítica para este problema. Da combinação das equações (4.2.5), (4.2.8) e (4.2.11) resulta a seguinte relação:

$$\frac{A_3 \alpha_3}{A_{30} \alpha_{30}} = \frac{\Lambda_3}{\Lambda_{30}} \quad (4.2.23)$$

Analogamente, das equações (4.2.4), (4.2.7) e (4.2.10):

$$\frac{A_2 \alpha_2}{A_{20} \alpha_{20}} = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_{20}} \quad (4.2.24)$$

Substituindo a relação dada pela equação (4.2.24) em (4.2.6), obtém-se por integração da equação resultante o seguinte resultado:

$$\alpha_1 = \alpha_{10} (1 - p_3)^{-(1-H_{20})/C_i} \quad (4.2.25)$$

Sendo C_i definido como a razão entre as constantes cinéticas de propagação e iniciação:

$$C_i = \frac{k_i}{k_p} \quad (4.2.26)$$

Em (4.2.25), p_3 representa a conversão de iniciador e H_{20} uma variável auxiliar definida da seguinte forma:

$$H_{20} = \frac{\Lambda_{20}}{A_{20} \alpha_{20}} \quad (4.2.27)$$

As equações (4.2.23) e (4.2.24) permitem resolver a equação (4.2.11), que em conjunto com (4.2.23) origina:

$$(1 - p_3) \alpha_3 = \alpha_{30} - \frac{H_{20} \alpha_{10}}{1 - (1 - H_{20})/C_i} (1 - (1 - p_3)^{1-(1-H_{20})/C_i}) \quad (4.2.28)$$

As equações (4.2.23) e (4.2.24) também permitem resolver a equação (4.2.9). Entrando em conta com este resultado resolve-se a equação (4.2.10), o que em conjunto com (4.2.24) permite obter a relação:

$$(1 - p_2) \alpha_2 = \alpha_{20} - \frac{H_{30} \alpha_{10}}{r [1 - (1 - H_{20})/C_i]} \left[\left(1 - \frac{1}{C_i} \right) \frac{1 - (1 - p_3)^{1-(1-H_{20})/C_i}}{1 - (1 - H_{20})/C_i} - \frac{1}{C_i} H_{20} \log(1 - p_3) \right] \quad (4.2.29)$$

Em que H_{30} representa a variável auxiliar definida por:

$$H_{30} = \frac{A_{30}}{A_{30}\alpha_{30}} \quad (4.2.30)$$

e r a razão molar inicial entre número total de ligações duplas e iniciador:

$$r = \frac{A_{20}}{A_{30}} \quad (4.2.31)$$

Finalmente, a equação (4.2.12) é integrada utilizando o resultado da equação (4.2.10) permitindo obter a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização, definida da seguinte forma:

$$\frac{\bar{P}(\alpha, \xi)}{A_{20}} = \frac{\bar{P}_0}{A_{20}} - \frac{H_{30}H_{20}\alpha_{10}}{r[1 - (1 - H_{20})/C_i]} \left[\left(1 - \frac{1}{C_i}\right) \frac{1 - (1 - p_3)^{1 - (1 - H_{20})/C_i}}{1 - (1 - H_{20})/C_i} - \frac{1}{C_i} H_{20} \log(1 - p_3) \right] \quad (4.2.32)$$

Geralmente, a conversão de iniciador é praticamente completa no início da reacção, pelo que o termo $1 - p_3$ é muito próximo de zero. Este facto, pode originar problemas na avaliação numérica de alguns termos das equações apresentadas. A resolução das equações (4.2.3) (4.2.4) e (4.2.5) permite no entanto escrever estes termos de outra forma atendendo a que:

$$\left(1 - \frac{1}{C_i}\right)p_3 - \frac{1}{C_i} \log(1 - p_3) = rp_2 \quad (4.2.33)$$

A distribuição de graus de polimerização resulta da inversão da equação (4.2.32). Dependendo da condição inicial, pode ou não ser possível encontrar uma solução analítica para este problema. A análise desses casos será feita de seguida, sendo apresentados também os resultados para sistemas que admitem apenas uma solução numérica.

A poliadição de um monómero simples (com uma só ligação dupla) é o sistema mais simples que se pode encontrar nesta análise. Neste caso, é possível encontrar a solução analítica para a distribuição. A transformada discreta da distribuição inicial de graus de polimerização é dada por:

$$\bar{P}_0(\alpha, \xi) = A_{20}\xi_1\alpha_{20} + A_{30}\xi_3\alpha_{30} \quad (4.2.34)$$

Desta forma, os parâmetros definidos nas equações (4.2.27) e (4.2.30) são:

$$H_{20} = \xi_1 \quad (4.2.35)$$

$$H_{30} = \xi_3 \quad (4.2.36)$$

O passo seguinte é a obtenção dos valores iniciais das características para valores finais unitários, o que passa pela resolução do sistema de equações algébricas formado por (4.2.25), (4.2.28) e (4.2.29):

$$\alpha_{10} = (1 - p_3)^{(1-\xi_1)/C_i} \quad (4.2.37)$$

$$\alpha_{30} = (1 - p_3) + \frac{\xi_1}{1 - (1 - \xi_1)/C_i} \left[(1 - p_3)^{(1-\xi_1)/C_i} - (1 - p_3) \right] \quad (4.2.38)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{20} = (1 - p_2) + \frac{\xi_3}{r \left[1 - (1 - \xi_1)/C_i \right]} & \left[\left(1 - \frac{1}{C_i} \right) \frac{(1 - p_3)^{(1-\xi_1)/C_i} - (1 - p_3)}{1 - (1 - \xi_1)/C_i} \right. \\ & \left. - \frac{1}{C_i} \xi_1 (1 - p_3)^{(1-\xi_1)/C_i} \log(1 - p_3) \right] \end{aligned} \quad (4.2.39)$$

A substituição destes valores na equação (4.2.32) permite obter a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização pretendida:

$$\frac{\bar{P}(\xi_1, \xi_3)}{A_{20}} = (1 - p_2) \xi_1 + \frac{(1 - p_3)}{r} \xi_3 + \frac{\xi_1 \xi_3}{r \left[1 - (1 - \xi_1)/C_i \right]} \left[(1 - p_3)^{(1-\xi_1)/C_i} - (1 - p_3) \right] \quad (4.2.40)$$

Recorrendo às propriedades da transformada discreta, é possível fazer a inversão analítica da equação anterior em ordem ao número de motivos de iniciador (ξ_3) e monómero (ξ_1) resultando a seguinte distribuição de graus de polimerização:

$$P(0,1) = A_{20} \frac{(1 - p_3)}{r} \quad (4.2.41)$$

$$P(1,0) = A_{20} (1 - p_2) \quad (4.2.42)$$

$$P(x_1, 1) = A_{20} C_i \frac{e^{-q C_i}}{r (1 - C_i)^{x_1}} \left[1 - e^{-q(1-C_i)} \sum_{m=1}^{x_1-1} \frac{q^m (1 - C_i)^m}{(m-1)!} \right] \quad (x_1 \geq 1) \quad (4.2.43)$$

q é definido da seguinte forma:

$$q = r p_2 - (1 - 1/C_i) p_3 \quad (4.2.44)$$

A distribuição de graus de polimerização definida por (4.2.43) foi obtida através de um tratamento matemático equivalente por Gold (1958).

O caso particular de uma poliadição com iniciação instantânea é obtida das relações anteriores fazendo:

$$C_i = \frac{k_i}{k_p} \rightarrow \infty \quad (4.2.45)$$

neste caso, a conversão de iniciador é completa, ou seja:

$$p_3 \rightarrow 1 \quad (4.2.46)$$

Nestas condições, no instante inicial a conversão de monómero é $1/r$ e a transformada discreta anteriormente definida por (4.2.39) escreve-se da seguinte forma:

$$\frac{\bar{P}(\xi_1, \xi_3)}{A_{20}} = (1 - p_2)\xi_1 + \frac{\xi_1 \xi_3}{r} e^{(rp_2 - 1)(\xi_1 - 1)} \quad (4.2.47)$$

Da inversão da relação (4.2.47) resulta a bem conhecida distribuição de Poisson:

$$P(1, 0) = A_{20}(1 - p_2) \quad (4.2.48)$$

$$P(x_1, 1) = \frac{A_{20}}{r} \frac{e^{1 - rp_2} (rp_2 - 1)^{x_1 - 1}}{(x_1 - 1)!} \quad (x_1 \geq 1) \quad (4.2.49)$$

Outro caso limite da análise anterior é obtido quando as constantes cinéticas das reacções de iniciação e propagação são iguais ($C_i = 1$), sendo neste caso neste caso:

$$\frac{\bar{P}(\xi_1, \xi_3)}{A_{20}} = (1 - p_2)\xi_1 + \frac{(1 - p_3)\xi_3}{r} + \frac{1}{r}\xi_3 \left(e^{-rp_2(1 - \xi_1)} - e^{-rp_2} \right) \quad (4.2.50)$$

A inversão desta transformada conduz também a uma distribuição do tipo Poisson:

$$P(0, 1) = A_{20} \frac{(1 - p_3)}{r} \quad (4.2.51)$$

$$P(1, 0) = A_{20}(1 - p_2) \quad (4.2.52)$$

$$P(x_1, 1) = \frac{A_{20}}{r} \frac{e^{-rp_2} (rp_2)^{x_1}}{x_1!} \quad (x_1 \geq 1) \quad (4.2.53)$$

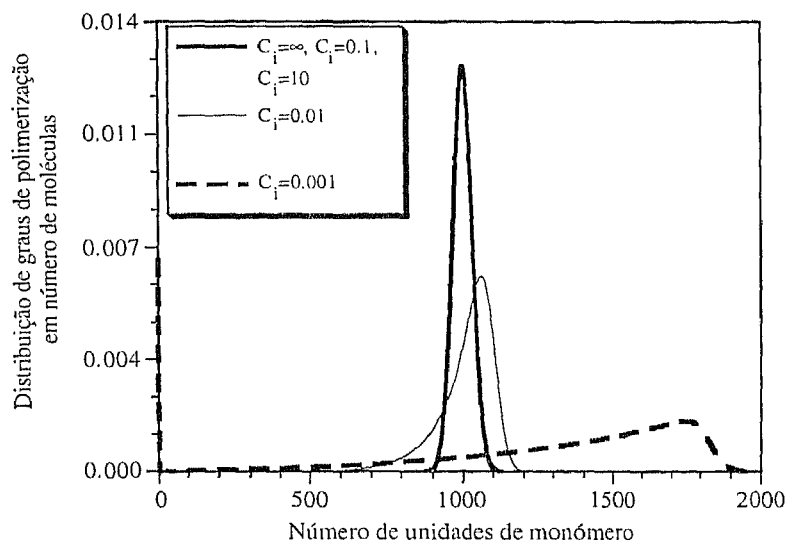


Figura 4.2.1 Distribuição final de graus de polimerização em número de moléculas numa poliadição de um monómero monofuncional. Diferentes razões de reatividade entre a iniciação e a propagação (C_i). Razão molar inicial entre monómero e iniciador $r = 1000$.

De modo a estudar o efeito da velocidade de iniciação no desvio da distribuição de graus de polimerização relativamente ao caso ideal (iniciação instantânea) foram calculadas as distribuições para diferentes valores da razão de reatividade entre as etapas de iniciação e propagação, usando as expressões anteriormente desenvolvidas. Verificam-se desvios significativos apenas quando a velocidade de iniciação é muito mais baixa do que a propagação. Quando a velocidade de iniciação é próxima da propagação, ou superior, a distribuição final aproxima-se do caso ideal, tornando-se as distribuições praticamente indistinguíveis. Este efeito pode ser observado na figura 4.2.1 onde está representada a distribuição final ($p_2 = 1$) de graus de polimerização em número de moléculas para a poliadição de um monómero com uma ligação dupla simples (monofuncional) e diferentes velocidades de iniciação relativamente à propagação.

Em termos de conclusão, pode afirmar-se que a distribuição de graus de polimerização numa poliadição de um monómero monofuncional onde se consideram apenas as etapas de iniciação (com velocidade finita) e propagação, é dada pela distribuição de Gold. Esta distribuição é uma distribuição de Poisson (velocidade de iniciação infinita) modificada e a diferença entre as duas distribuições só é significativa para valores reduzidos da velocidade de iniciação ($C_i < 0.1$).

A generalidade do método aqui apresentado permite no entanto estender a análise a outro tipo de sistemas de polimerização, nomeadamente não lineares, bastando para isso modificar apenas a condição inicial relativamente à funcionalidade dos monómeros. Consideremos por exemplo o caso de uma copolimerização por poliadição de monómeros em que existem múltiplas ligações duplas no mesmo monómero. Um exemplo prático deste tipo de sistemas é a obtenção de um produto reticulado através da poliadição de uma mistura de estireno com um divinilbenzeno. Se consideramos que todas as ligações duplas têm a mesma reactividade, ou seja, são indistinguíveis entre si, então as equações anteriormente apresentadas podem ser directamente aplicadas à análise de poliadições deste tipo de monómeros multifuncionais.

Considerando que o sistema é inicialmente constituído por uma mistura de monómero monofuncional com monómero bifuncional e iniciador, então, a transformada da distribuição inicial de graus de polimerização é dada por:

$$\bar{P}_0 = X_1 \xi_1 \alpha_{20} + X_2 \xi_2 \alpha_{20}^2 + A_{30} \xi_3 \alpha_{30} \quad (4.2.54)$$

Em que ξ_3 , ξ_1 e ξ_2 são os parâmetros da transformada discreta de graus de polimerização associados ao iniciador, monómero monofuncional e monómero bifuncional, respectivamente. Neste caso, quantidade total inicial de ligações duplas é dada por:

$$A_{20} = X_1 + 2X_2 \quad (4.2.55)$$

Portanto, a transformada inicial pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\bar{P}_0}{A_{20}} = r_1 \xi_1 \alpha_{20} + \frac{r_2}{2} \xi_2 \alpha_{20}^2 + \frac{1}{r} \xi_3 \alpha_{30} \quad (4.2.56)$$

Em que r continua a representar a razão molar inicial entre a quantidade total de ligações duplas e iniciador, ou seja, neste caso:

$$r = \frac{A_{20}}{A_{30}} = \frac{X_1 + 2X_2}{A_{30}} \quad (4.2.57)$$

Por outro lado, r_1 e r_2 representam as fracções iniciais de ligações duplas pertencentes ao monómero monofuncional e bifuncional, respectivamente:

$$r_1 = \frac{X_1}{A_{20}} = \frac{X_1}{X_1 + 2X_2} \quad (4.2.58)$$

$$r_2 = \frac{2X_2}{A_{20}} = \frac{2X_2}{X_1 + 2X_2} \quad (4.2.59)$$

Nestas condições as equações (4.2.27) e (4.2.30) transformam-se em:

$$H_{20} = r_1 \xi_1 + r_2 \xi_2 \alpha_{20} \quad (4.2.60)$$

$$H_{30} = \xi_3 \quad (4.2.61)$$

Matematicamente, o ponto fundamental nesta análise é como sempre a obtenção dos pontos de partida das características. Neste caso, a obtenção da distribuição de graus de polimerização implica a resolução do seguinte sistema de equações algébricas não lineares

$$1 - p_3 = \alpha_{30} - \frac{H_{20} \alpha_{10}}{1 - (1 - H_{20})/C_i} \left[1 - (1 - p_3)^{1 - (1 - H_{20})/C_i} \right] \quad (4.2.62)$$

$$1 - p_2 = \alpha_{20} - \frac{H_{30} \alpha_{10}}{r \left[1 - (1 - H_{20})/C_i \right]} \left[\left(1 - \frac{1}{C_i} \right) \frac{1 - (1 - p_3)^{1 - (1 - H_{20})/C_i}}{1 - (1 - H_{20})/C_i} - \frac{1}{C_i} H_{20} \log(1 - p_3) \right] \quad (4.2.63)$$

$$1 = \alpha_{10} (1 - p_3)^{-(1 - H_{20})/C_i} \quad (4.2.64)$$

Neste caso, e atendendo à forma das equações (4.2.60) e (4.2.61), é possível substituir o sistema anterior por uma só equação em α_{20} uma vez que α_{10} e α_{30} são explícitos em termos de α_{20} . Fazendo as substituições indicadas, a solução para os valores iniciais das características é encontrada resolvendo a equação:

$$1 - p_2 = \alpha_{20} - \frac{H_{30}}{r \left[1 - (1 - H_{20})/C_i \right]} \left[\left(1 - \frac{1}{C_i} \right) \frac{(1 - p_3)^{(1 - H_{20})/C_i} - (1 - p_3)}{1 - (1 - H_{20})/C_i} - \frac{1}{C_i} \log(1 - p_3) H_{20} (1 - p_3)^{(1 - H_{20})/C_i} \right] \quad (4.2.65)$$

Uma vez calculados os valores iniciais das características, a transformada discreta da distribuição pode ser avaliada por substituição dos valores encontrados na equação (4.2.32), mas tendo em atenção as equações (4.2.60) e (4.2.61).

A equação (4.2.62) não apresenta neste caso solução analítica e é necessário recorrer à sua resolução numérica. Quer isto dizer também que a transformada discreta resultante da substituição dos valores encontrados numericamente para os valores iniciais das características na equação (4.2.32), é obtida de uma forma igualmente numérica. A distribuição de graus de polimerização resulta neste caso da inversão numérica desta transformada.

A equação (4.2.65) é igualmente útil na obtenção da condição de gelificação do sistema de polimerização. Da derivação da equação (4.2.65) em ordem α_{20} e da posterior substituição $\alpha_{20} = 1$ resulta:

$$(p_{3c} - rp_{2c})^2 - 2 \left[1 - \frac{1}{C_i} (1 - p_{3c}) \right] (p_{3c} - rp_{2c}) + \left(\frac{p_{3c}}{C_i} \right)^2 - \frac{r}{r_2} = 0 \quad (4.2.66)$$

Um caso particular desta análise surge quando se considera instantânea a etapa de iniciação. Neste caso, a obtenção da distribuição de graus de polimerização torna-se mais simples pois resume-se á resolução da seguinte equação:

$$\alpha_{20} = 1 - p_2 + \frac{1}{r} \xi_3 \left[1 - (1 - rp_2)(r_1 \xi_1 + r_2 \xi_2 \alpha_{20}) \right] e^{(1-rp_2)(1-r_1 \xi_1 - r_2 \xi_2 \alpha_{20})} \quad (4.2.67)$$

O resultado obtido deve posteriormente ser substituído na equação:

$$\frac{\bar{P}}{A_{20}} = r_1 \xi_1 \alpha_{20} + \frac{r_2}{2} \xi_2 \alpha_{20}^2 + \frac{1}{r} \xi_3 (1 - rp_2)(r_1 \xi_1 + r_2 \xi_2 \alpha_{20})^2 e^{(1-rp_2)(1-r_1 \xi_1 - r_2 \xi_2 \alpha_{20})} \quad (4.2.68)$$

Tal como anteriormente, a derivação da equação (4.2.67) permite determinar a conversão crítica de gelificação que neste caso é obtida da relação:

$$p_{2c} = \frac{1}{r} \sqrt{1 + \frac{r}{r_2}} \quad (4.2.69)$$

Na figura 4.2.2 está representada a conversão de ligações duplas no ponto de gelificação para sistemas com diferentes percentagens molares iniciais de monómero bifuncional e iniciação instantânea, conforme a equação (4.2.69). Verifica-se a existência de um limite mínimo de monómero bifuncional abaixo do qual não se observa gelificação. Este limite é tanto maior, quanto menor é a razão molar inicial entre monómero e iniciador. Note-se que este sistema não apresenta um limite máximo de gelificação (pelo menos para valores aceitáveis de r) pois quando se aumenta infinitamente a quantidade inicial de monómero bifuncional, a conversão de gelificação tende para $1/r$.

Na figura 4.2.3 estão representadas as distribuições de graus de polimerização em número de moléculas para diferentes conversões de ligações duplas na poliadição de estireno com divinilbenzeno. A distribuição foi calculada em termos de unidades aromáticas, ou seja, em termos dos motivos repetitivos do estireno e divinilbenzeno considerados em conjunto (distribuição conjunta). Nos cálculos apresentados de seguida é feita a referência ao sistema formado pelo estireno e divinilbenzeno apenas devido ao facto de se tratar de um caso típico e

de modo a concretizar a análise feita. Os resultados obtidos não no entanto quantitativamente e qualitativamente aplicáveis a qualquer outro sistema com as mesmas características e podem ser interpretados de uma forma genérica.

As distribuições de graus de polimerização representada na figura 4.2.3 diz respeito a um sistema com percentagem molar inicial de divinilbenzeno de 0.1% (baixas percentagens molares do componente bifuncional são características destes sistemas), que de acordo com a equação (4.2.69) deve gelificar para uma conversão de ligações duplas próxima de $p_2 = 0.707$. Nessa figura, encontram-se representadas duas distribuições no estado de pós-gelificação e outra no estado de pré-gelificação. Em qualquer dos casos a distribuição de graus de polimerização apresenta uma série de picos separados entre si, ou seja, é multimodal. No fundo, trata-se de uma sequência de distribuições do tipo Poisson. Para cada conversão, os picos estão separados entre si de rp_2 unidades. Neste caso, a distribuição final constituída por uma série de picos separados de 1000 unidades.

Nas figuras 4.2.4 e 4.2.5 está representada a distribuição para o mesmo sistema considerado anteriormente mas agora para o valor de conversão de gelificação. Optou-se por apresentar a distribuição em duas figuras diferentes porque os primeiros picos da distribuição apresentam valores de ordem de grandeza muito superiores aos restantes de modo que estes se tornavam praticamente imperceptíveis quando representados em conjunto na mesma escala. Como pode observar-se destas duas figuras, a distribuição de graus de polimerização no ponto de gelificação é extremamente dispersa quando comparada com as distribuições correspondentes a valores de conversão superiores ou inferiores à gelificação (ver figura 4.2.3). Como pode observar-se da figura 4.2.4, no ponto de gelificação, os picos da distribuição são separados entre si por cerca de 707 unidades aromáticas, de acordo com o produto entre r e p_2 . Na figura 4.2.5 estão representados os picos da distribuição correspondente à zona de elevados graus de polimerização. A distribuição é constituída por um grande número de picos de área decrescente que acabarão por se fundir (no ponto de gelificação apenas os momentos de ordem superior a um são infinitos).

De modo a observar o efeito da separação dos picos no ponto de gelificação, foi também calculada a distribuição de graus de polimerização para um sistema em que a gelificação fosse praticamente coincidente com o fim da reacção. Na figura 4.2.6 está representada a distribuição de graus de polimerização em número de unidades para a poliadição do estireno com divinilbenzeno considerando iniciação instantânea e percentagem molar em divinilbenzeno de 0.0508%. Neste sistema a gelificação ocorre praticamente no fim da reacção, pelo que a distribuição no ponto de gelificação é uma sequência de picos separados entre si de 1000 unidades aromáticas.

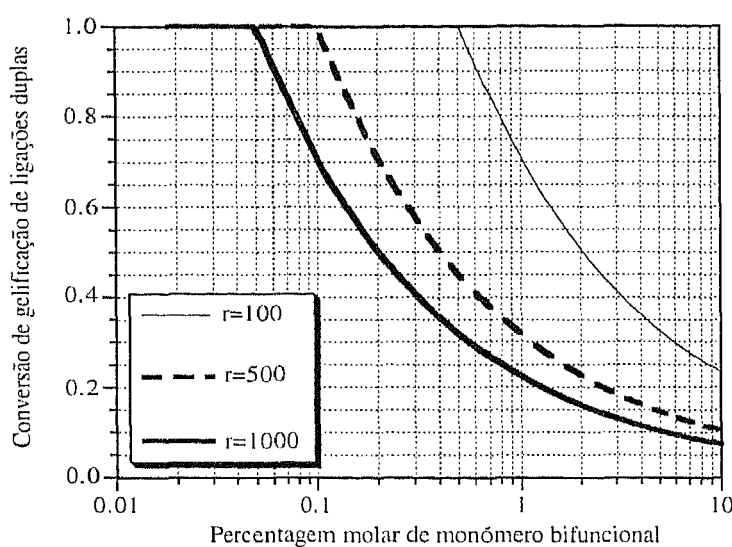


Figura 4.2.2 Conversão de gelificação de ligações duplas em função da percentagem molar inicial de monómero bifuncional na sua poliadição com outro monómero monofuncional. Diferentes valores da razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador, r . Igual reactividade de todas as ligações duplas, iniciação instantânea e ausência de reacções de transferência de cadeia.

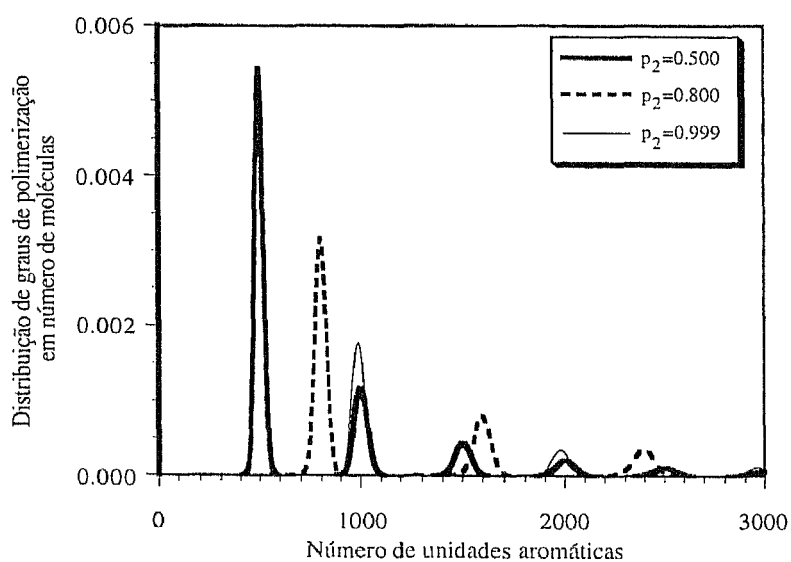


Figura 4.2.3 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas na poliadição de estireno com divinilbenzeno. Percentagem molar inicial de divinilbenzeno de 0.1% e razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Diferentes valores da conversão de ligações duplas (p_2). Igual reactividade de todas as ligações duplas, iniciação instantânea e ausência de reacções de transferência de cadeia.

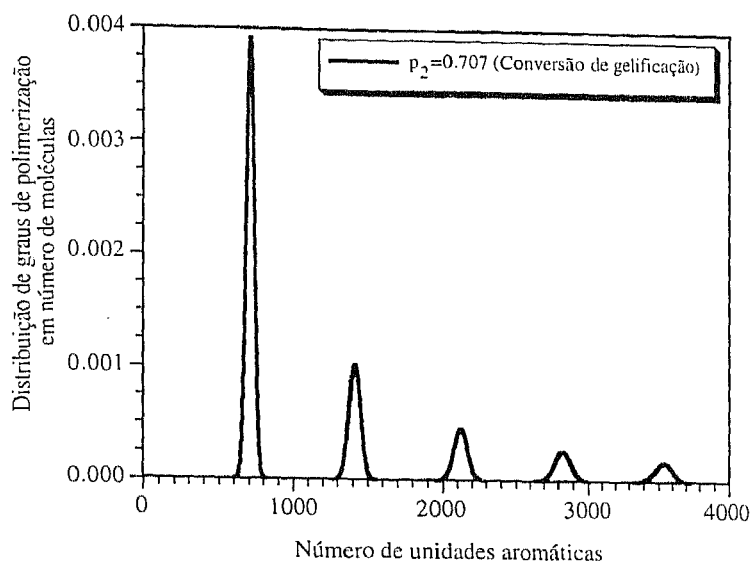


Figura 4.2.4 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas na poliadicação de estireno com divinilbenzeno. Percentagem molar inicial de divinilbenzeno de 0.1% e razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Conversão de gelificação, igual reactividade de todas as ligações duplas, iniciação instantânea e ausência de reacções de transferência de cadeia.

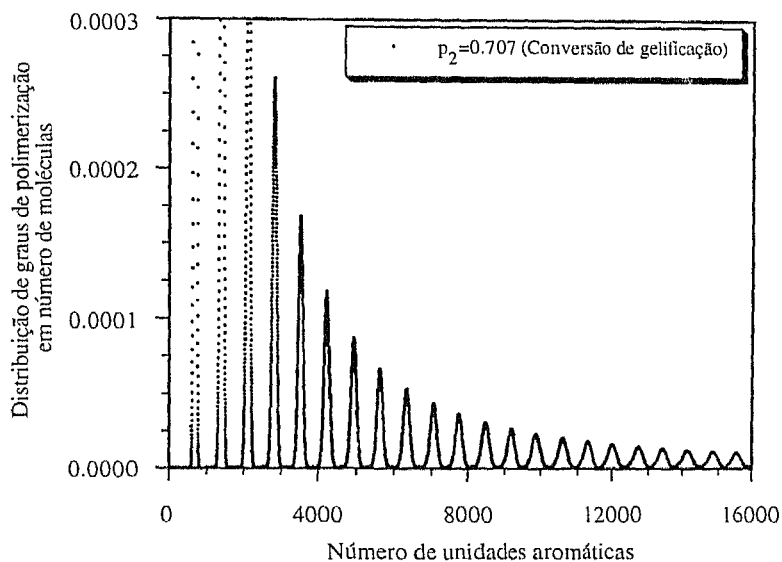


Figura 4.2.5 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas na poliadicação de estireno com divinilbenzeno. Percentagem molar inicial de divinilbenzeno de 0.1% e razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Conversão de gelificação, igual reactividade de todas as ligações duplas, iniciação instantânea e ausência de reacções de transferência de cadeia.

O estudo da influência da razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador na distribuição de graus de polimerização foi feito calculando as distribuições no ponto de gelificação de sistemas com a mesma percentagem de monómero bifuncional mas diferentes quantidades de iniciador. Na figura 4.2.7 estão representados os resultados obtidos considerando-se dois sistemas com 1% de monómero bifuncional. Para a razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador foram considerados os valores $r=100$ e $r=1000$. Nestas condições, da equação (2.1.69), calcula-se que o primeiro sistema deve gelificar para $p_2=0.711$ e o segundo para $p_2=0.225$. Deste modo, no primeiro caso os picos da distribuição devem aparecer separados entre si de aproximadamente 71 unidades aromáticas e no segundo de 225. Esse efeito é realmente observável na figura 4.2.7 notando-se no caso $r=100$ uma certa sobreposição dos picos, enquanto para $r=1000$ se verifica uma maior separação entre picos sucessivos.

Para além das distribuições é também útil obter propriedades médias do polímero tais como as massas moleculares médias, fracções de material solúvel, etc. Assim, na figura 4.2.8 está representada a evolução da massa molecular média “ \bar{z} ” ao longo da reacção para a poliadição do estireno com divinilbenzeno. As conversões de gelificação correspondentes a cada composição inicial considerada são identificáveis através da divergência do valor da massa molecular. Na figura 4.2.9 é feita uma representação semelhante para a fracção mássica de material solúvel. Estes valores são obtidos como habitualmente por integração do um sistema de equações diferenciais ordinárias correspondente aos momentos da distribuição ao longo das características previamente encontradas.

Até agora, foi analisado o caso da poliadição com iniciação instantânea de um monómero simples com outro monómero de duas ligações duplas. Foi estabelecida a condição de gelificação do sistema (equação (4.2.69)) e foram calculadas distribuições de graus de polimerização, apresentadas através do sistema estireno-divinilbenzeno, por inversão numérica da equação (4.2.68). As distribuições foram obtidas nos estados de pré-gelificação, pós-gelificação e ainda no ponto de gelificação. As distribuições previstas são multimodais, mais propriamente, uma sequência de picos do tipo Poisson com maior ou menor dispersão conforme a proximidade do ponto de gelificação. Foram analisadas as influências de diversos parâmetros na distribuição de graus de polimerização e prevista a variação das propriedades médias do polímero ao longo da reacção.

A discussão será agora estendida à influência na distribuição de graus de polimerização da velocidade de iniciação relativamente à propagação, ou seja, será feita a análise de sistemas em que a iniciação não se pode considerar instantânea.

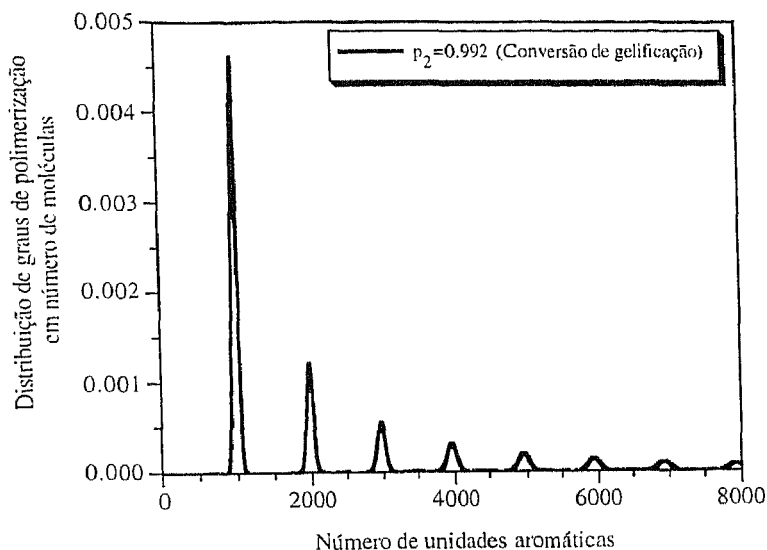


Figura 4.2.6 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas na poliadição de estireno com divinilbenzeno. Percentagem molar inicial de divinilbenzeno de 0.0508% e razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Conversão de gelificação, igual reactividade de todas as ligações duplas, iniciação instantânea e ausência de reacções de transferência de cadeia.

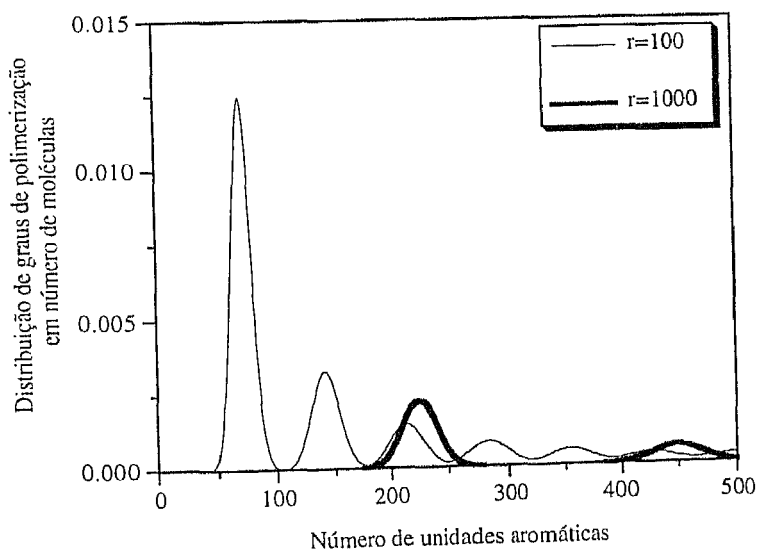


Figura 4.2.7 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas na poliadição de estireno com divinilbenzeno. Percentagem molar inicial de divinilbenzeno de 1.0%. Diferentes valores da razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador. Conversão de gelificação, igual reactividade de todas as ligações duplas, iniciação instantânea e ausência de reacções de transferência de cadeia.

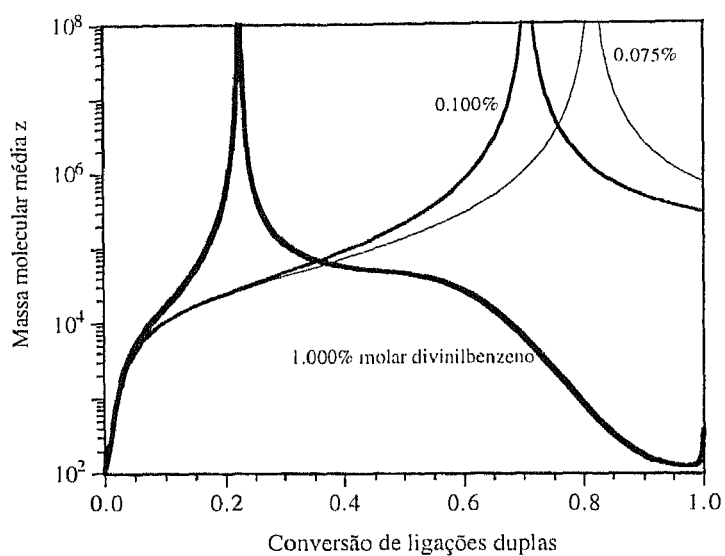


Figura 4.2.8 Massa molecular média “z” em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com divinilbenzeno. Diferentes valores da percentagem molar inicial de divinilbenzeno. Razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Igual reactividade de todas as ligações duplas, iniciação instantânea e ausência de reacções de transferência de cadeia.

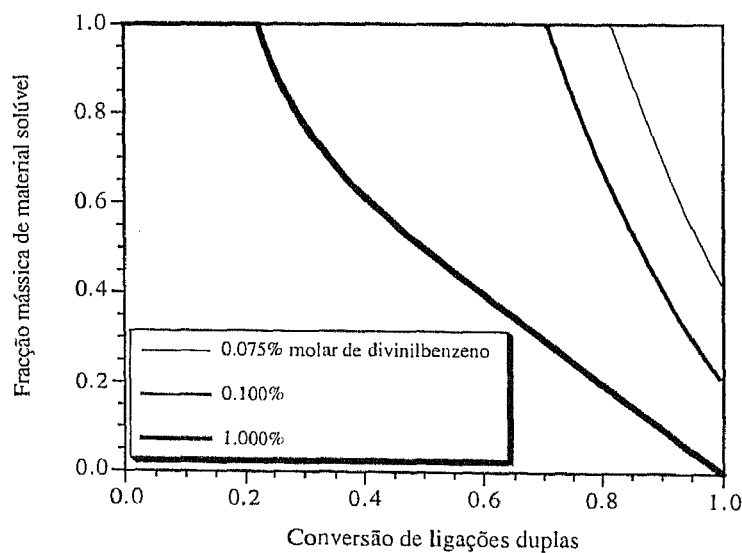


Figura 4.2.9 Fração de sol em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com divinilbenzeno. Diferentes valores da percentagem molar inicial de divinilbenzeno. Razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Igual reactividade de todas as ligações duplas, iniciação instantânea e ausência de reacções de transferência de cadeia.

A condição de gelificação (4.2.66) permite calcular a conversão de ligações duplas (e iniciador) de gelificação no caso de iniciação não instantânea. Para isso, esta equação necessita de ser resolvida numericamente em conjunto com (4.2.33). Na figura 4.2.10 está representada a conversão de ligações duplas de gelificação em função da percentagem molar de monómero bifuncional para diferentes constantes de reactividade entre iniciação e propagação C_i .

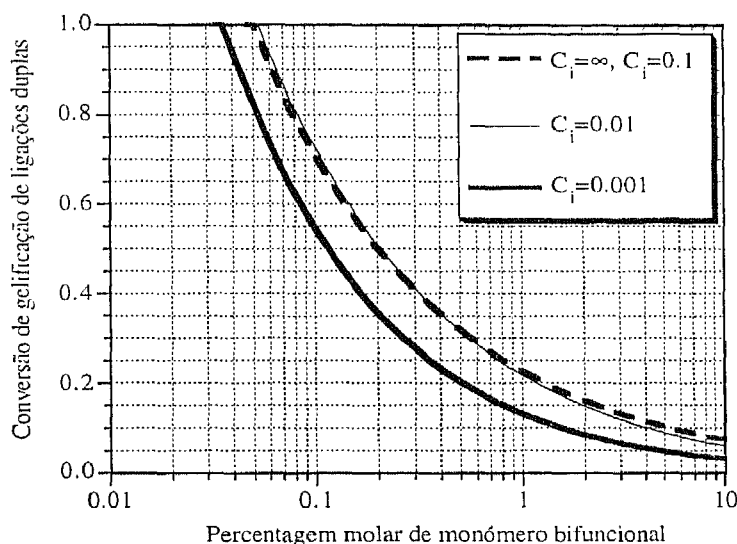


Figura 4.2.10 Conversão de ligações duplas de gelificação em função da percentagem molar de monómero bifuncional na sua poliadição com um monómero monofuncional. Diferentes valores da razão de reactividade entre iniciação e propagação (C_i). Razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Igual reactividade de todas as ligações duplas e ausência de reacções de transferência de cadeia.

A análise dos dados representados na figura 4.2.10 permite concluir que, tal como no caso da poliadição de monómeros simples, o efeito da velocidade de iniciação é notório apenas quando esta é muito inferior á velocidade de propagação. Quando a razão de reactividade entre iniciação e propagação é $C_i = 0.01$, a zona de gelificação já quase se confunde com o caso da iniciação instantânea. Para $C_i = 0.001$ verifica-se já uma diferença acentuada no ponto de gelificação previsto relativamente ao caso da iniciação instantânea, sendo a conversão de ligações duplas na gelificação inferior no primeiro caso devido ao facto da reticulação ser favorecida pelo aumento da velocidade de propagação.

Na figura 4.2.11 está representada a distribuição de graus de polimerização em número de moléculas para diferentes valores da conversão de ligações duplas, na poliadição do estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Foi considerado o caso de iniciação não instantânea com $C_i = 0.001$ e $r = 1000$. A razão de reactividade escolhida permite obter um efeito bastante

pronunciado sobre a distribuição de graus de polimerização. Se compararmos a representação feita na figura 4.2.11 com as distribuições anteriormente apresentadas para o caso de iniciação instantânea verificamos que a diminuição da velocidade de iniciação faz modificar radicalmente o tipo de distribuição de graus de polimerização do polímero. Verifica-se o afastamento relativamente à distribuição tipo Poisson para uma aproximação à distribuição do tipo Schulz-Flory.

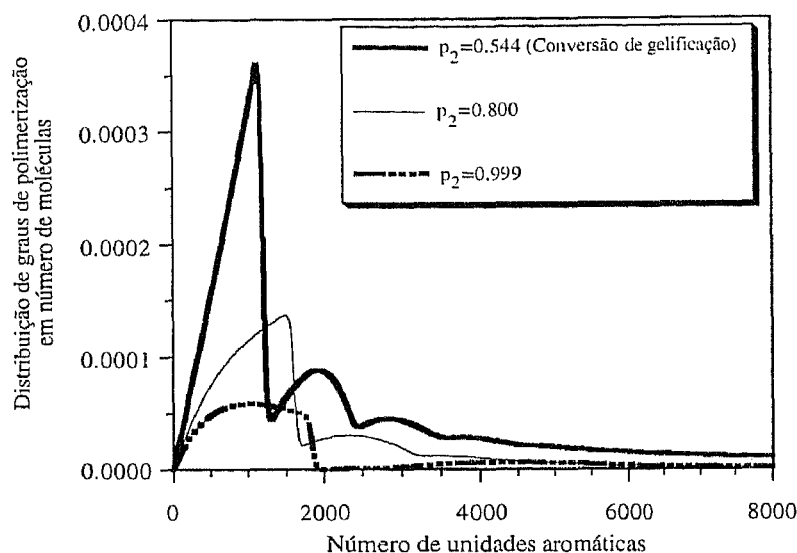


Figura 4.2.11 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Diferentes valores de conversão de ligações duplas para iniciação não instantânea com ($C_i = 0.001$). Razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Igual reactividade de todas as ligações duplas e ausência de reacções de transferência de cadeia.

Com o objectivo de confirmar o efeito da velocidade de iniciação na distribuição de graus de polimerização, foram feitos cálculos para o mesmo sistema com diferentes valores de reactividade entre iniciação e propagação. Na figura 4.2.12 estão representados os resultados obtidos para a distribuição final de graus de polimerização ($p_2 = 0.999$), sendo mais uma vez evidente que apenas para baixas velocidades de iniciação ($C_i = 0.01$ ou menor) a distribuição se afasta do caso ideal, $C_i = \infty$. Na figura 4.2.13 estão comparadas as distribuições de graus de polimerização no ponto de gelificação para a poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno, considerando o caso de iniciação instantânea ($C_i = \infty$) e um caso de iniciação lenta ($C_i = 0.001$). Nesta representação fica bem evidente o efeito da velocidade de iniciação sobre a distribuição de graus de polimerização destes polímeros.

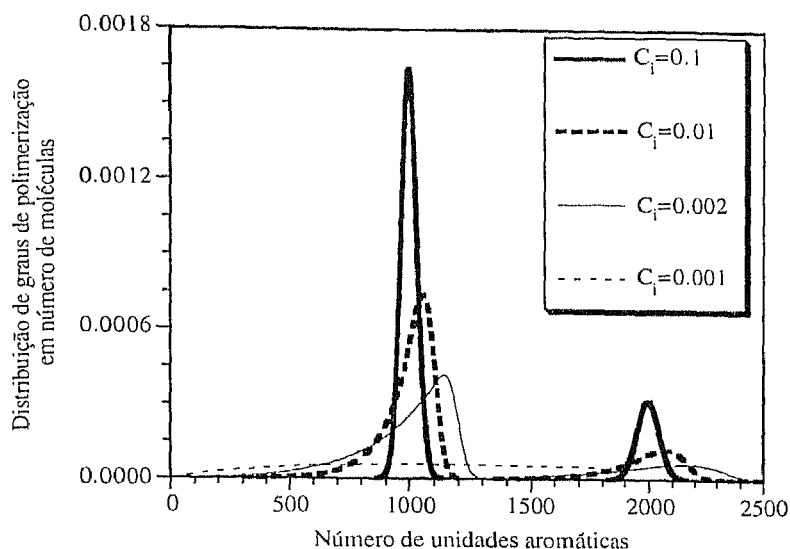


Figura 4.2.12 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Conversão de ligações duplas $p_2 = 0.999$ e diferentes reatividades de iniciação (C_i). Razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Igual reactividade de todas as ligações duplas e ausência de reacções de transferência de cadeia.

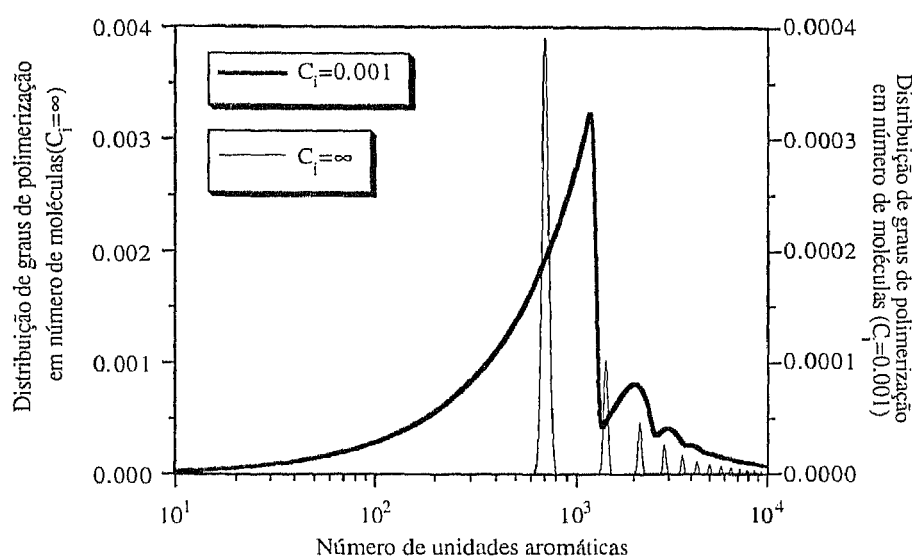


Figura 4.2.13 Distribuição de graus de polimerização em número de moléculas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Conversão de gelificação de ligações duplas e razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Igual reactividade de todas as ligações duplas e ausência de reacções de transferência de cadeia. Comparação entre o caso de iniciação instantânea ($C_i = \infty$) com um caso de iniciação lenta ($C_i = 0.001$).

4.2.2 Poliadição de monómeros multifuncionais com efeitos de substituição.

Na produção de polímeros reticulados por poliadição de monómeros vinílicos (ou simplesmente dienos) é usual regular o grau de ramificação do produto final através da quantidade de monómero divinílico adicionada ao componente monovinílico. Na secção anterior, foi estudado o efeito dessa quantidade na distribuição de graus de polimerização e massas moleculares médias do polímero, considerando que todas as ligações duplas têm a mesma reactividade. No entanto, por escolha apropriada dos monómeros, é possível fazer variar as reactividades relativas das ligações duplas, o que permite também controlar o grau de reticulação do produto pretendido. Num monómero divinílico ou dieno, se as duas ligações duplas estiverem bem separadas por uma longa cadeia (como por exemplo no 2,11-dodecadieno), quando uma das ligações duplas reage a reactividade da outra não é afectada. Se as duas ligações duplas se encontrarem relativamente próximas, a reacção de uma delas pode fazer diminuir a reactividade da outra. Este é mais um exemplo dos conhecidos efeitos de substituição. Na tabela 4.2.4 estão representados exemplos de alguns destes monómeros e a interdependência entre as duas ligações duplas.

Tabela 4.2.4 Exemplos da interdependência entre a reactividade das ligações duplas em monómeros bifuncionais.

Monómero	Dependência da reactividade	Estrutura química do monómero
Butadieno	Interdependente	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
Divinilbenzeno	Intermediária	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$
Dimetacrilato de etileno glicol	Independente	$(\text{CH}_2)_2 - \left(\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2 \right)_2$

No fabrico destes produtos, pretende-se promover a sua reticulação para altas conversões de ligações duplas, ou seja, a gelificação deve ocorrer quando praticamente todas as ligações tiverem sido convertidas. Este objectivo pode ser atingido controlando a conversão de gelificação do sistema através de:

Regulação da fracção molar de monómero divinílico ou dieno adicionada.

Redução da reactividade relativa da segunda ligação dupla do monómero bifuncional.

Redução do comprimento médio de cadeia por adição de um agente de transferência.

Anteriormente, foi analisado o efeito da fração molar do monómero bifuncional na distribuição de graus de polimerização e propriedades médias do produto obtido. De seguida serão apresentados os resultados obtidos na simulação de sistemas em que se verificam efeitos de substituição sobre as ligações duplas de monómeros bifuncionais. Os resultados que serão apresentados foram obtidos de uma forma puramente numérica, pois neste caso é impraticável o tratamento analítico ou semi-analítico do problema. O efeito dos processos de transferência de cadeia neste tipo de polimerizações é abordado posteriormente.

Na tabela 4.2.5 estão descritos os grupos reactivos que devem ser considerados no estudo genérico de um processo de poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional e ocorrência de efeitos de substituição. A descrição feita é suficientemente pormenorizada de modo a distinguir os diferentes tipos de ligações duplas e se necessário também os iões reactivos derivados de cada tipo de ligação dupla. Com base nesta descrição, e considerando apenas as etapas de iniciação e propagação, o esquema cinético de uma poliadição de um monómero monofuncional com um monómero bifuncional e ocorrência de efeitos de substituição é dado conforme a tabela 4.2.6. De um modo geral, e devido às diferentes possibilidades de combinação entre iões e ligações duplas, são consideradas três diferentes reacções de iniciação e nove de propagação.

O sistema de polimerização é inicialmente constituído por iniciador, monómero monofuncional e monómero bifuncional, pelo que, a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização inicial é:

$$\bar{P}_0 = X_1 \xi_1 \alpha_{40} + X_2 \xi_2 \alpha_{50}^2 + X_3 \xi_3 \alpha_{70} \quad (4.2.70)$$

Note-se que esta equação é perfeitamente análoga à equação (4.2.54) com a particularidade de ter sido agora feita a distinção entre as ligações duplas do monómero monofuncional e bifuncional. Analogamente, a equação (4.2.70) pode ser escrita em termos adimensionais da seguinte forma:

$$\frac{\bar{P}_0}{X_1 + 2X_2} = r_1 \xi_1 \alpha_{40} + \frac{r_2}{2} \xi_2 \alpha_{50}^2 + \frac{1}{r} \xi_3 \alpha_{70} \quad (4.2.71)$$

A integração numérica das equações dos momentos da distribuição ao longo das características previamente calculadas da forma habitual, permite obter a evolução das propriedades médias do polímero com a conversão de ligações duplas. A obtenção da distribuição de graus de polimerização é também feita por inversão numérica da transformada discreta obtida da integração das características no plano complexo.

Na figura 4.2.14 está representada o valor da massa molecular média em peso em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de butadieno. Foi considerada iniciação instantânea e para a razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador o valor $r = 1000$. Foi considerada também a diminuição da reactividade da segunda ligação dupla do butadieno quando a primeira é convertida. A importância deste efeito de substituição é medido em termos do parâmetro:

$$C_p^* = \frac{k_{p22}^*}{k_{p22}} \quad (4.2.72)$$

Tabela 4.2.5 Descrição dos grupos reactivos considerados numa poliadição de um monómero monofuncional com um monómero bifuncional e ocorrência de efeitos de substituição.



Grupo reactivo	Exemplo	Designação
Ião da ligação dupla do monómero monofuncional	$\sim\text{CH}_2\text{-CH}^-$  Anião da ligação dupla do estireno	A ₁
Ião da ligação dupla do monómero bifuncional	$\text{CH}^- - \text{CH}_2 -$ $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}$ Anião de uma das ligações duplas do butadieno	A ₂
Ião da ligação dupla interna do monómero bifuncional	$-\text{CH} - \text{CH}_2 -$ $-\text{H}_2\text{C} - \text{CH}^-$ Anião da ligação dupla pendente do butadieno	A ₃
Ligação dupla do monómero monofuncional	$\text{CH}_2 = \text{CH}$  Ligação dupla do estireno	A ₄
Ligação dupla do monómero bifuncional quando nenhuma foi convertida	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Ligação dupla do butadieno	A ₅
Ligação dupla (interna) do monómero bifuncional convertido	$-\text{CH} - \text{CH}_2 -$ $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}$ Ligação dupla do butadieno convertido	A ₆
Iniciador	C_4H_9^- Anião do butil lítio	A ₇

Tabela 4.2.6 Esquema cinético de uma poliadição de um monómero monofuncional e um monómero bifuncional com ocorrência de efeitos de substituição.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Iniciação do monómero monofuncional	$A_7 + A_4 \xrightarrow{k_{i1}=k_{74}} A_1$	$\bar{V}_{74} = 1/\alpha_7$ $\bar{V}_{47} = \alpha_1/\alpha_4$
Iniciação do monómero bifuncional	$A_7 + 2A_5 \xrightarrow{k_{i2}=k_{75}} A_6 + A_2$	$\bar{V}_{75} = 1/\alpha_7$ $\bar{V}_{57} = \frac{\alpha_6\alpha_2}{\alpha_5^2}$
Iniciação da ligação dupla interna	$A_7 + A_6 \xrightarrow{k_{i2}^*=k_{76}} A_3$	$\bar{V}_{76} = 1/\alpha_7$ $\bar{V}_{67} = \alpha_3/\alpha_6$
Propagação do monómero monofuncional	$A_1 + A_4 \xrightarrow{k_{p11}=k_{14}} A_1$	$\bar{V}_{41} = \alpha_1/\alpha_4$ $\bar{V}_{14} = 1/\alpha_1$
Propagação cruzada de ião do monómero monofuncional com monómero bifuncional	$A_1 + 2A_5 \xrightarrow{k_{p12}=k_{15}} A_2 + A_6$	$\bar{V}_{15} = 1/\alpha_1$ $\bar{V}_{51} = \frac{\alpha_6\alpha_2}{\alpha_5^2}$
Propagação de ião do monómero monofuncional com ligação dupla interna	$A_1 + A_6 \xrightarrow{k_{p12}^*=k_{16}} A_3$	$\bar{V}_{16} = 1/\alpha_1$ $\bar{V}_{61} = \alpha_3/\alpha_6$
Propagação cruzada de ião do monómero bifuncional com monómero monofuncional	$A_2 + A_4 \xrightarrow{k_{p21}=k_{24}} A_1$	$\bar{V}_{24} = 1/\alpha_2$ $\bar{V}_{42} = \alpha_1/\alpha_4$
Propagação do monómero bifuncional	$A_2 + 2A_5 \xrightarrow{k_{p22}=k_{25}} A_2 + A_6$	$\bar{V}_{25} = 1/\alpha_2$ $\bar{V}_{52} = \frac{\alpha_6\alpha_2}{\alpha_5^2}$
Propagação de ião do monómero bifuncional com ligação interna	$A_2 + A_6 \xrightarrow{k_{p22}^*=k_{26}} A_3$	$\bar{V}_{26} = 1/\alpha_2$ $\bar{V}_{62} = \alpha_3/\alpha_6$
Propagação de ião interno com monómero monofuncional	$A_3 + A_4 \xrightarrow{k_{pi1}^*=k_{34}} A_1$	$\bar{V}_{34} = 1/\alpha_3$ $\bar{V}_{43} = \alpha_1/\alpha_4$
Propagação de ião interno com monómero bifuncional	$A_3 + 2A_5 \xrightarrow{k_{pi2}^*=k_{35}} A_2 + A_6$	$\bar{V}_{35} = 1/\alpha_3$ $\bar{V}_{53} = \frac{\alpha_6\alpha_2}{\alpha_5^2}$
Propagação de ião interno com ligação dupla interna	$A_3 + A_6 \xrightarrow{k_{pi2}^*=k_{36}} A_3$	$\bar{V}_{36} = 1/\alpha_3$ $\bar{V}_{63} = \alpha_3/\alpha_6$

Na prática, e nas poliadições iônicas, apenas a segunda ligação dupla do monómero bifuncional pode apresentar uma reactividade significativamente diferente das outras. Por esta razão foi considerado que as ligações duplas do monómero monofuncional e bifuncional por converter têm todas a mesma reactividade. O mesmo se passa em relação aos diferentes tipos de iões, provenientes de diferentes tipos de ligações duplas. Situações em que se verificam diferentes reactividades de todas as ligações duplas e espécies reactivas associadas são habituais nas poliadições radiculares. O tratamento de um exemplo típico desta situação pode ser encontrado no quinto capítulo (poliadição radicalar do metacrilato de metilo com dimetacrilato de etileno glicol).

Da observação da figura 4.2.14 é evidente o efeito do grau de substituição da segunda ligação dupla do monómero bifuncional sobre a conversão de gelificação do sistema. Para a mesma composição inicial, e para o caso apresentado, a conversão (global) crítica de gelificação de ligações duplas pode passar do valor $p=0.707$ para o caso em que não se observam efeitos de substituição ($C_p^* = 1$) para $p=0.999$ quando existe um pronunciado efeito de substituição ($C_p^* = 0.1$). Desta forma, é possível fazer coincidir a reticulação do sistema com o fim da reacção por diminuição da reactividade da segunda ligação dupla através da escolha apropriada do monómero bifuncional.

Na figura 4.2.15 está feita a mesma representação mas agora para a massa molecular média em número. A particularidade interessante a notar é que neste caso a massa molecular média em número voltar a crescer para além do ponto de gelificação, ao contrário de outros sistemas (policondensações por exemplo) em que se verifica a sua diminuição depois da gelificação.

A influência da velocidade de iniciação nas propriedades do polímero foi analisada através de simulações em que se variou a velocidade de iniciação da ligações duplas relativamente à sua propagação. Foi considerado também um efeito de substituição na segunda ligação dupla no monómero bifuncional, cuja importância se exprime através do parâmetro:

$$C_i^* = \frac{k_{i2}^*}{k_{i2}} \quad (4.2.73)$$

Na figura 4.2.16 representa-se a massa molecular média em peso para a poliadição de estireno com 0.1% molar de butadieno com efeito de substituição na segunda ligação dupla $C_p^* = 0.5$ e diferentes velocidades relativas entre iniciação e propagação. O efeito de substituição na iniciação da segunda ligação dupla do monómero bifuncional foi quantificado considerando a relação $C_i^* = C_i C_p^*$

Tal como foi discutido na secção anterior, verifica-se que a diminuição da velocidade de iniciação faz antecipar o ponto de gelificação porque é favorecida a reacção de propagação. O efeito da velocidade de iniciação só é significativo quando a iniciação é muito mais lenta do que a propagação pois quando as duas velocidades se aproximam o comportamento do sistema tende para o caso da iniciação instantânea. Na figura 4.2.17 representa-se para o mesmo sistema a evolução da fracção de material solúvel com a conversão de ligações duplas. A fracção final de sol é tanto mais baixa (para a mesma composição do sistema) quanto menor a velocidade relativa entre iniciação e propagação.

Nas figuras 4.2.18, 4.2.19, 4.2.20 e 4.2.21 estão representados os valores iniciais das características de que se deve partir de modo a chegar a tempo (conversão) final a $\alpha = 1_{N_A} + 0_{N_A} i$. Os valores representados dizem respeito ao calculo da distribuição (mais concretamente da sua transformada discreta) de graus de polimerização, no ponto de gelificação, na poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Foi considerado o caso de iniciação instantânea num sistema com $r=1000$ e ocorrência de efeito de substituição sobre a segunda ligação dupla do monómero bifuncional com $C_p^* = 0.5$. Os pontos representados nessas figuras mostram os valores das características de que se deve partir de modo a que para cada um dos pontos de discretização ($m = 0, N/2$) se chegue a $\alpha = 1_{N_A} + 0_{N_A} i$. A irregularidade da solução do problema para os sucessivos pontos de discretização é notória nessas figuras onde esses pontos se encontram unidos por linhas. Este facto contrasta com o comportamento de outros sistemas de polimerização, nomeadamente as policondensações, em que as soluções sucessivas do problema se deslocam ao longo de uma curva suave (ver a discussão paralela feita no cálculo da distribuição de graus de polimerização dos poliuretanos ramificados). A irregularidade destas soluções é um problema fundamental no cálculo numérico das distribuições de graus de polimerização uma vez que origina problemas de convergência no método de Newton-Raphson, devido às más estimativas iniciais produzidas pela continuação entre pontos sucessivos. Uma forma de ultrapassar este problema consiste em fazer o cálculo da transformada discreta ao longo de circunferências de raios inferiores à unitária. Nestes casos, a convergência do método entre pontos sucessivos melhora bastante. No entanto, a transformada deve sempre ser avaliada para circunferências o mais próximo possível da unitária devido à diminuição do número de pontos de discretização necessários e do erro numérico da distribuição. O melhor procedimento numérico consiste na utilização de um método de continuação ao longo do raio da circunferência usada na inversão da distribuição. Ou seja, soluções dos valores iniciais das características para circunferências de inversão de raios sucessivamente crescentes são usadas como estimativas para valores sucessivamente maiores. Com este procedimento, e controlando o tamanho do passo entre raios de circunferências sucessivas, é possível a aproximação, tanto quanto necessária, da circunferência unitária.

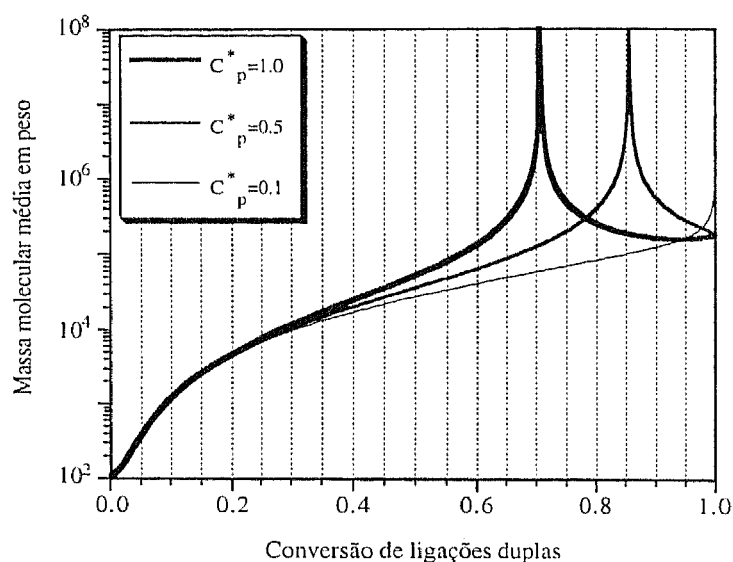


Figura 4.2.14 Massa molecular média em peso em função da conversão global de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de butadieno. Iniciação instantânea e razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Diferentes graus de substituição na segunda ligação dupla do monômero bifuncional (C_p^*).

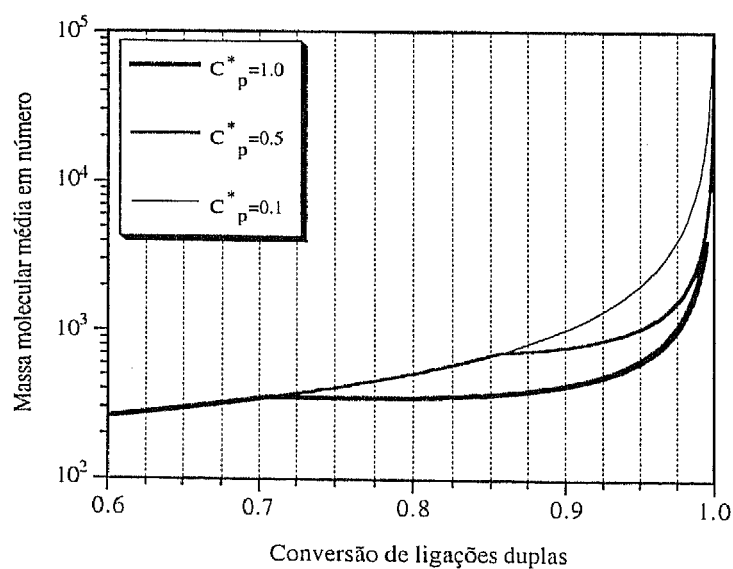


Figura 4.2.15 Massa molecular média em número em função da conversão global de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de butadieno. Iniciação instantânea e razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Diferentes graus de substituição na segunda ligação dupla do monômero bifuncional (C_p^*).

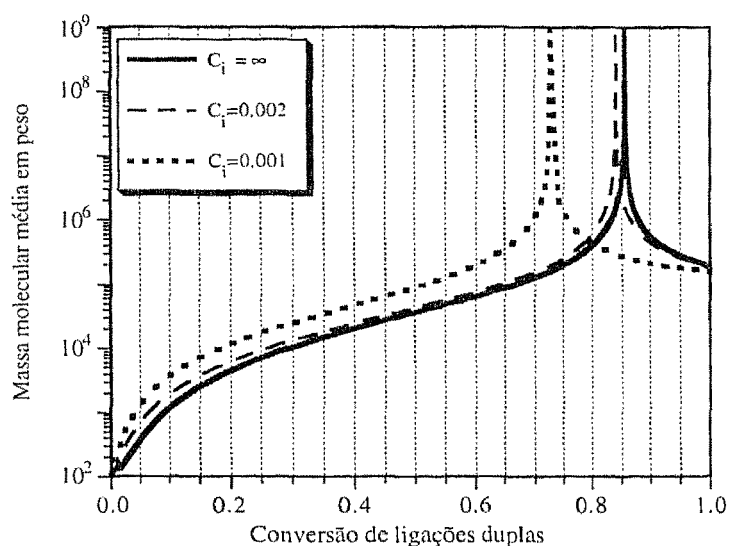


Figura 4.2.16 Massa molecular média em peso em função da conversão global de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de butadieno. Diferentes valores de reactividade entre iniciação e propagação (C_i) e razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Efeitos de substituição na segunda ligação dupla do monómero bifuncional com $C_p^* = 0.5$ e $C_i^* = C_i C_p^*$.

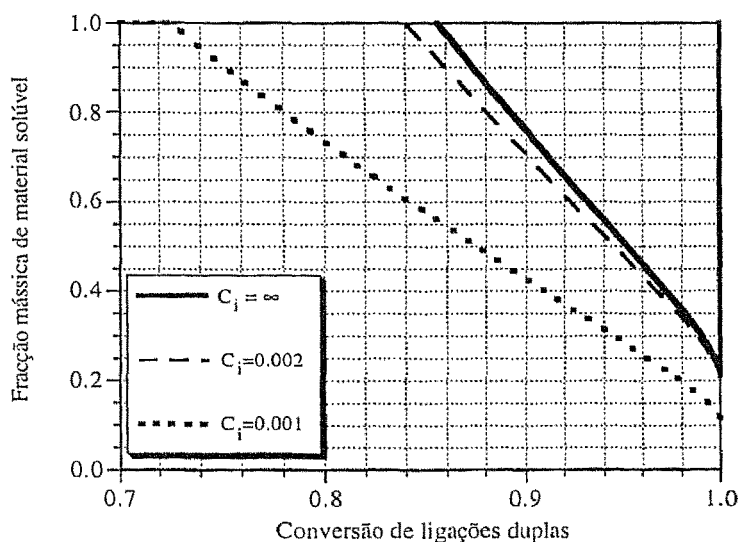


Figura 4.2.17 Fração de sol em função da conversão global de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de butadieno. Diferentes valores de reactividade entre iniciação e propagação (C_i) e razão molar inicial entre ligações duplas e iniciador $r = 1000$. Efeitos de substituição na segunda ligação dupla do monómero bifuncional com $C_p^* = 0.5$ e $C_i^* = C_i C_p^*$.

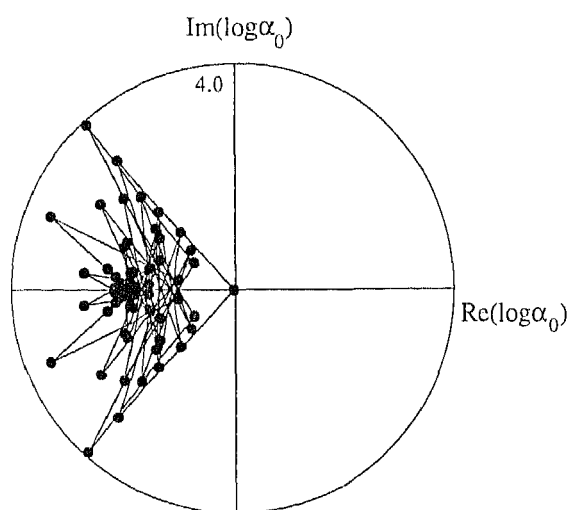


Figura 4.2.18 Soluções para os valores iniciais das características (ligações duplas do monómero monofuncional) ao longo da circunferência de integração $|\xi|=1$ quando se pretende chegar a tempo (conversão) final $\alpha = 1_{N_A} + 0_{N_A} i$. Cálculo no ponto de gelificação da distribuição conjunta de graus de polimerização numa poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Iniciação instantânea, $r=1000$ e $C_p^* = 0.5$.

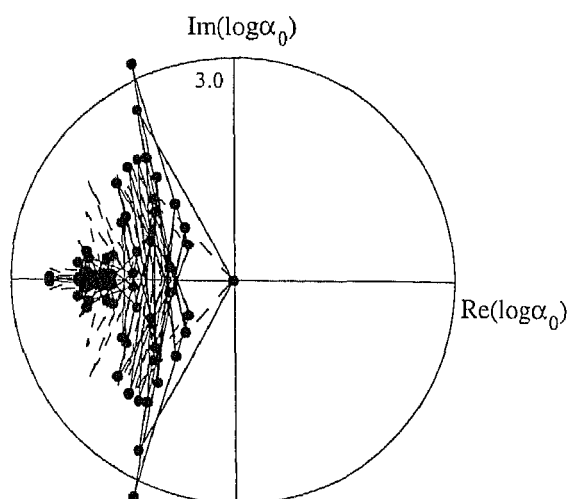


Figura 4.2.19 Soluções para os valores iniciais das características (ligações duplas do monómero bifuncional por converter) ao longo da circunferência de integração $|\xi|=1$ quando se pretende chegar a tempo (conversão) final $\alpha = 1_{N_A} + 0_{N_A} i$. Cálculo no ponto de gelificação da distribuição conjunta de graus de polimerização numa poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Iniciação instantânea, $r=1000$ e $C_p^* = 0.5$.

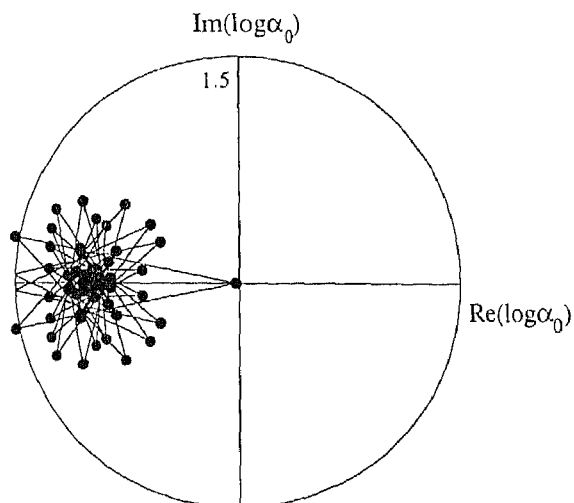


Figura 4.2.20 Soluções para os valores iniciais das características (ligações duplas internas) ao longo da circunferência de integração $|\xi|=1$ quando se pretende chegar a tempo (conversão) final $\alpha = 1_{N_A} + 0_{N_A} i$. Cálculo no ponto de gelificação da distribuição conjunta de graus de polimerização numa poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Iniciação instantânea, $r = 1000$ e $C_p^* = 0.5$.

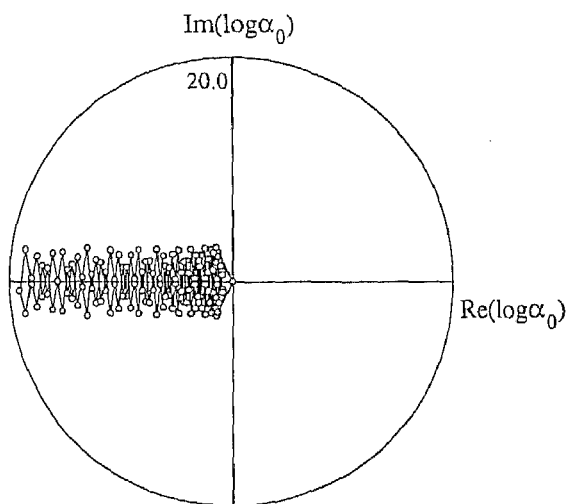


Figura 4.2.21 Soluções para os valores iniciais das características (ligações duplas) ao longo da circunferência de integração $|\xi|=1$ quando se pretende chegar a tempo (conversão) final $\alpha = 1_{N_A} + 0_{N_A} i$. Cálculo no ponto de gelificação da distribuição conjunta de graus de polimerização numa poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Iniciação instantânea, $r = 1000$ e $C_p^* = 0.5$.

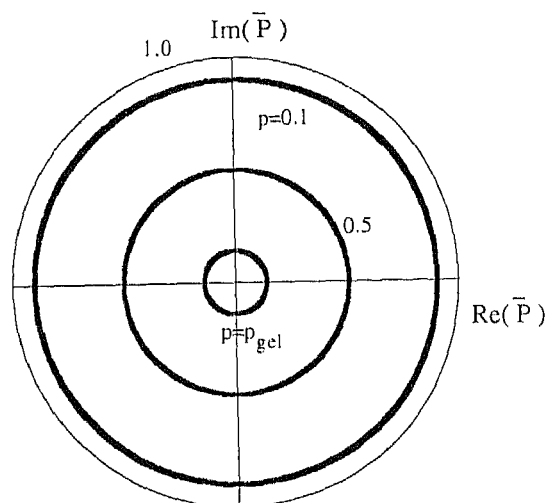


Figura 4.2.22 Valores da transformada discreta de graus de polimerização ao longo da circunferência de integração $|\xi|=1$ sendo a tempo (conversão) final $\alpha = \mathbf{1}_{N_A} + \mathbf{0}_{N_A} i$. Cálculo em diferentes conversões de ligações duplas da distribuição conjunta de graus de polimerização numa poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Iniciação instantânea, $r=1000$ e $C_p^*=0.5$.

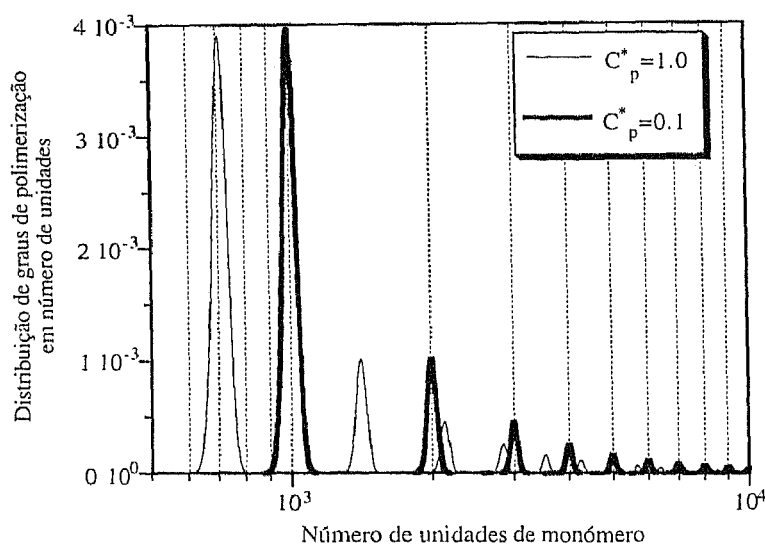


Figura 4.2.23 Distribuição conjunta de graus de polimerização em número de moléculas, no ponto de gelificação, numa poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Iniciação instantânea, $r=1000$. Comparação entre a distribuição na ausência de efeitos de substituição ($C_p^*=1$) com o caso $C_p^*=0.1$.

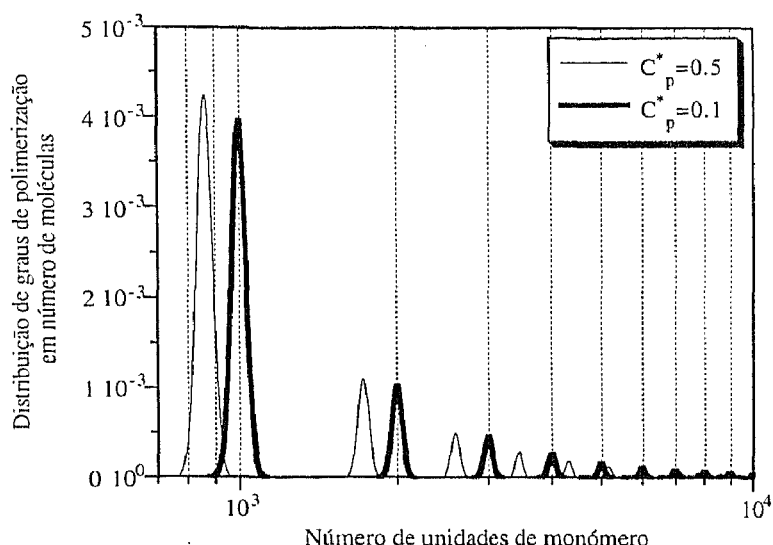


Figura 4.2.24 Distribuição conjunta de graus de polimerização em número de moléculas, no ponto de gelificação, numa poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Iniciação instantânea, $r = 1000$. Comparação entre as distribuições na presença de efeitos de substituição com $C_p^* = 0.5$ e $C_p^* = 0.1$.

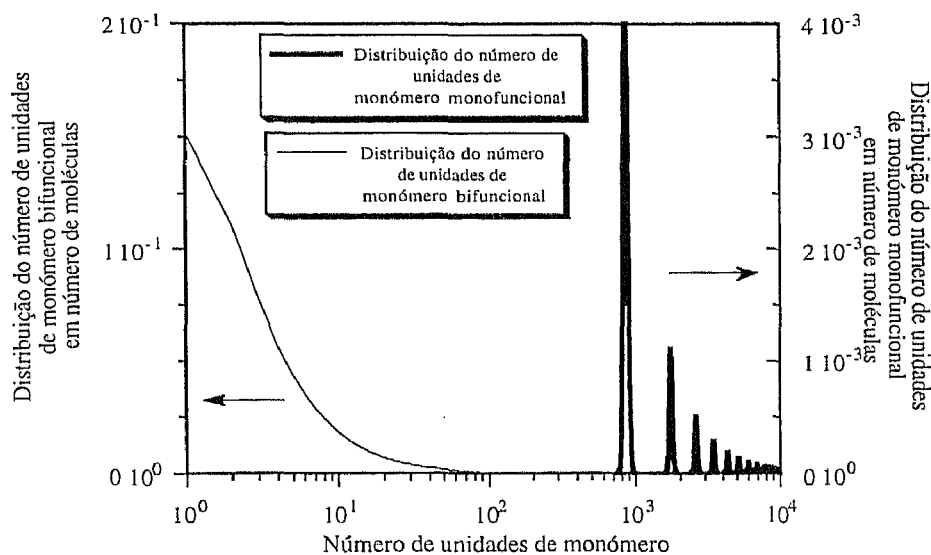


Figura 4.2.25 Distribuições marginais de graus de polimerização em número de moléculas, no ponto de gelificação, numa poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Iniciação instantânea, $r = 1000$ e $C_p^* = 0.5$. Comparação entre distribuições do número de unidades de monómero monofuncional e número de unidades de monómero bifuncional.

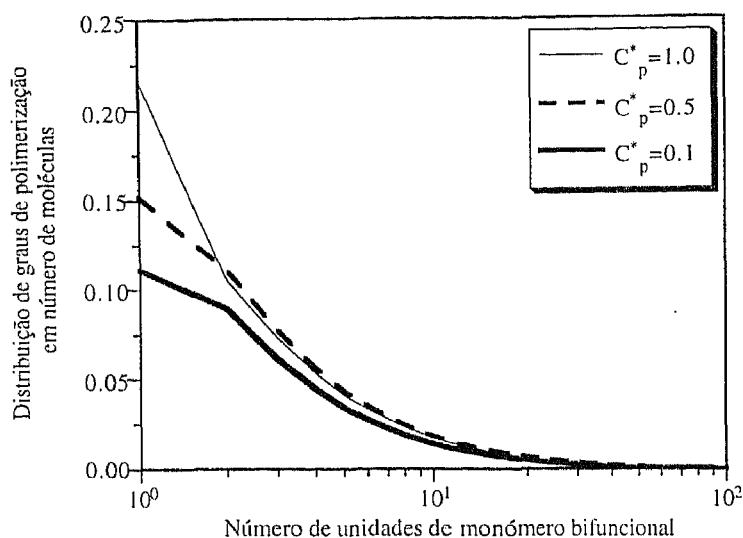


Figura 4.2.26 Distribuição marginal de graus de polimerização em número de moléculas do número de unidades de monómero bifuncional. Poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar de bifuncional. Iniciação instantânea, $r = 1000$. Comparação entre distribuições no ponto de gelificação de sistemas com diferentes graus de substituição ($C_p^* = 0.5$).

Apesar das soluções para os valores iniciais das características apresentarem um comportamento bastante irregular, o valor da transformada discreta da distribuição de graus de polimerização varia de uma forma suave ao longo da circunferência de integração, como se pode observar na figura 4.2.22. Nessa figura, está representado o valor da transformada discreta para três diferentes valores da conversão de ligações duplas.

Na figura 4.2.23 são comparadas as distribuições de graus de polimerização no ponto de gelificação, considerando ausência ($C_p^* = 1$) e presença ($C_p^* = 0.1$) de efeitos de substituição na segunda ligação dupla do monómero bifuncional. Ambas as distribuições são multimodais, embora a distribuição correspondente à ocorrência de efeitos de substituição se encontre deslocada no sentido superior de graus de polimerização. Este facto deve-se simplesmente ao deslocamento da conversão de gelificação de $p = 0.707$ (igual reactividade) para $p = 0.999$ (com efeitos de substituição). Uma análise equivalente é válida para a figura 4.2.24 em que se comparam as distribuições de graus de polimerização de dois sistemas com diferentes graus de substituição.

Na figura 4.2.25, estão representadas as distribuições marginais de graus de polimerização, no ponto de gelificação, em número de unidades de monómero monofuncional e

dades de monómero bifuncional. A distribuição de graus de polimerização do número de dades de monómero monofuncional é multimodal, no entanto o mesmo não se passa em ação à distribuição de graus de polimerização do número de unidades de monómero ancional. Dessa figura é também evidente que (como era de esperar) o grau de polimerização polímero em termos de unidades de monómero bifuncional é muito inferior à polimerização termos de monómero monofuncional. Esse facto pode também ser constatado através da ura 4.2.26 onde são comparadas as distribuições marginais de graus de polimerização do nero de unidades de monómero bifuncional (no ponto de gel) para sistemas com diferentes us de substituição.

2.3 Reacções de transferência de cadeia na poliadição de monómeros multifuncionais.

As reacções de transferência de cadeia nos processos de poliadição são particularmente muns na polimerização radicalar. Nas polimerizações iónicas podem encontrar-se alguns temas particulares em que este tipo de processos podem também considerar-se relativamente portantes. É o caso por exemplo da reacção de transferência ao monómero numa poliadição tiónica em que da reacção entre o catião terminal do polímero e uma ligação dupla do onómero se produz um catião no monómero capaz de provocar novas adições mas se torna activa a cadeia do polímero. O próprio solvente do sistema pode participar em reacções de ansferência de cadeia como é o caso dos solventes aromáticos, que provocam substituições ectrofílicas e portanto não devem ser usados quando se pretenda evitar este tipo de reacções. eacções de transferência de cadeia podem também ocorrer nas poliadições aniónicas como é o uso da poliadição do estireno em amoníaco líquido iniciada por KNH_2 em que ocorre uma acção de transferência entre o anião terminal das cadeias activadas e o próprio NH_3 .

No período posterior à descoberta das poliadições vivas (ver revisões de Szwarc, 1982 Young *et al.*, 1984), o papel das reacções de transferência de cadeia neste tipo de processos oi desprezado e a atenção dirigida no sentido de investigação das reacções de propagação. No ntanto, e com o desenvolvimento de novas aplicações para os polímeros formados por oliadições iónicas, mesmo de baixa massa molecular, o interesse pelo estudo das reacções de ansferência nestes processos foi actualmente renovado (ver Yakubovich e Litvinenko, 1996). A ilustração da influência das reacções de transferência de cadeia nas poliadições não lineares erá aqui feita através da consideração da reacção de transferência ao monómero.

As reacções de transferência de cadeia nem sempre aparecem como reacções secundárias ndesejáveis pois em certos casos, é usual adicionar um agente de transferência de cadeia ao sistema como forma de controlar o crescimento do grau de polimerização. Esta prática não é

muito comum na generalidade poliadições catiónicas e aniónicas porque geralmente se pretende que sejam vivas. Mais uma vez, este procedimento é comum mas nas poliadições radicalares em que o grau de reticulação do sistema pode ser controlado mediante a adição de um agente de transferência. Por estas razões, a ilustração da aplicação do método estequiométrico ao estudo de poliadições iónicas não lineares na presença de reacções de transferência de cadeia, começará considerando um processo lateral próprio das poliadições aniónicas que é a desactivação espontânea do anião. No quinto capítulo é feito um estudo intensivo das reacções de transferência de cadeia mas em sistemas de polimerização radicalares.

Como foi referido anteriormente, as poliadições iónicas podem ser consideradas como processos de polimerização vivos essencialmente quando ocorrem a baixas temperaturas (abaixo da temperatura ambiente). Numa poliadição aniónica, a temperaturas mais elevadas, pode ocorrer uma lenta desactivação espontânea do anião que pode impedir a conversão total de ligações duplas ou mesmo alterar a conversão de gelificação. Por exemplo, no caso da formação do poliestireno em tetrahidrofurano e com o sódio como contraíão, este processo pode resumir-se no conjunto de dois passos elementares representados nas figuras 4.2.27 e 4.2.28 (Bywater, 1976).

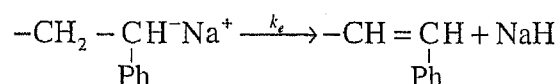


Figura 4.2.27 Eliminação espontânea de hidreto na poliadição aniónica do estireno.

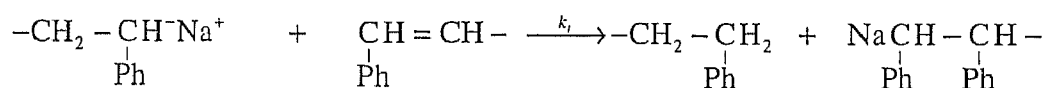


Figura 4.2.28 Troca de hidreto na poliadição aniónica do estireno.

O primeiro passo consiste na eliminação espontânea de hidreto de sódio de uma extremidade activa da cadeia. Neste processo verifica-se a formação de uma ligação dupla terminal. No segundo passo, verifica-se a reacção entre uma cadeia activa de polímero e uma ligação dupla terminal entretanto formada. Este processo pode considerar-se de terminação uma vez que os compostos resultantes são ambos inertes.

De acordo com a descrição do método estequiométrico, estes dois processos são de natureza diferente das reacções de propagação (por exemplo) uma vez que não se verifica em nenhum deles a formação de ligações intermoleculares. Se pretendermos considerar estes processos laterais na poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional, ao esquema cinético geral apresentado anteriormente na tabela 4.2.6 devem ser adicionadas estas reacções.

Na tabela 4.2.7 pode encontrar-se a descrição simbólica das reacções químicas que devem ser consideradas quando se pretende introduzir o processo de desactivação espontânea do ião numa poliadição de monómero multifuncionais com efeitos de substituição nas ligações duplas. Neste contexto, a ligação dupla terminal formada (espécie reactiva) foi designada por A_8 . Deve notar-se que os diferentes iões presentes no meio participam em dois processos diferentes em que não existe a formação de ligações intermoleculares. Por outro lado, as ligações duplas terminais entretanto formadas podem reagir por processos do mesmo tipo com espécies (iões) diferentes. Em termos do método estequiométrico, esta multiplicidade de possibilidades obriga a considerar para as reacções que não formam ligações uma descrição mais pormenorizada. Por esta razão, na tabela 4.2.7 podem encontrar-se constantes cinéticas e coeficientes estequiométricos deste tipo de reacções descritos em termos de dois índices. Desta forma são distinguidos todos os processos e grupos reactivos que neles participam.

Tabela 4.2.7 Esquema cinético considerado para a desactivação espontânea do ião numa poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional e ocorrência de efeitos de substituição.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos	Constantes cinéticas
Desactivação de ião do monómero monofuncional	$A_1 \xrightarrow{k_{t1}} A_8$	$\bar{V}_1^* = \alpha_8 / \alpha_1$	$k_1^* = k_{t1}$
Desactivação de ião do monómero bifuncional	$A_2 \xrightarrow{k_{t2}} A_8$	$\bar{V}_2^* = \alpha_8 / \alpha_2$	$k_2^* = k_{t2}$
Desactivação de ião da ligação dupla interna	$A_3 \xrightarrow{k_{t3}} A_8$	$\bar{V}_3^* = \alpha_8 / \alpha_3$	$k_3^* = k_{t3}$
Troca de hidreto de ião do monómero monofuncional	$A_1 + A_8 \xrightarrow{k_{e1}} \text{produtos}$	$\bar{V}_{18}^* = 1/\alpha_1$ $\bar{V}_{81}^* = 1/\alpha_8$	$k_{18}^* = k_{e1} A_8$ $k_{81}^* = k_{e1} A_1$
Troca de hidreto de ião do monómero bifuncional	$A_2 + A_8 \xrightarrow{k_{e2}} \text{produtos}$	$\bar{V}_{28}^* = 1/\alpha_2$ $\bar{V}_{82}^* = 1/\alpha_8$	$k_{28}^* = k_{e2} A_8$ $k_{82}^* = k_{e2} A_2$
Troca de hidreto de ião da ligação dupla interna	$A_3 + A_8 \xrightarrow{k_{e3}} \text{produtos}$	$\bar{V}_{38}^* = 1/\alpha_3$ $\bar{V}_{83}^* = 1/\alpha_8$	$k_{38}^* = k_{e3} A_8$ $k_{83}^* = k_{e3} A_3$

Na figura 4.2.29 representa-se a massa molecular média em peso em função da conversão de ligações duplas para diferentes reactividades da reacção de desactivação do anião. A medida desta reactividade é dada em termos das razões das constantes cinéticas de eliminação e troca de hidreto, consideradas iguais para todos os iões ($k_t = k_{t1} = k_{t2} = k_{t3}$ e $k_e = k_{e1} = k_{e2} = k_{e3}$) e a constante cinética de propagação do monómero monofuncional:

$$C_i = \frac{k_i}{k_{p11}} \quad (4.2.74)$$

$$C_e = \frac{k_e}{k_{p11}} \quad (4.2.75)$$

Nessa figura podem encontrar-se as comparações entre o caso em que não se verifica o efeito de substituição na ligação dupla interna ($C_p^* = 1$) nem desactivação do anião ($C_i = C_e = 0$) em conjunto com sistemas em que se observam os dois efeitos simultaneamente. Na desactivação do iniciador, a etapa controlante é a eliminação do hidreto (a etapa de troca do hidreto tem uma constante cinética próxima da propagação e por isso foi escolhido $C_e = 1$) sendo apresentadas na figura 4.2.29 simulações com diferentes valores deste parâmetro. Por outro lado, da figura 4.2.29, torna-se claro que a desactivação do anião só se torna significativa quando a sua reactividade se aproxima de valores da ordem de $C_i = 0.1$. O desvio observado para o caso $C_i = 0.001$ relativamente ao caso da igual reactividade e ausência de desactivação deve-se praticamente ao efeito da introdução do efeito de substituição sobre a ligação dupla interna. Para os caso $C_p^* = 0.5$, $C_i = 0.2$, $C_e = 1.0$ a reacção termina sem a conversão completa de ligações duplas terminais devido ao efeito da desactivação espontânea do anião.

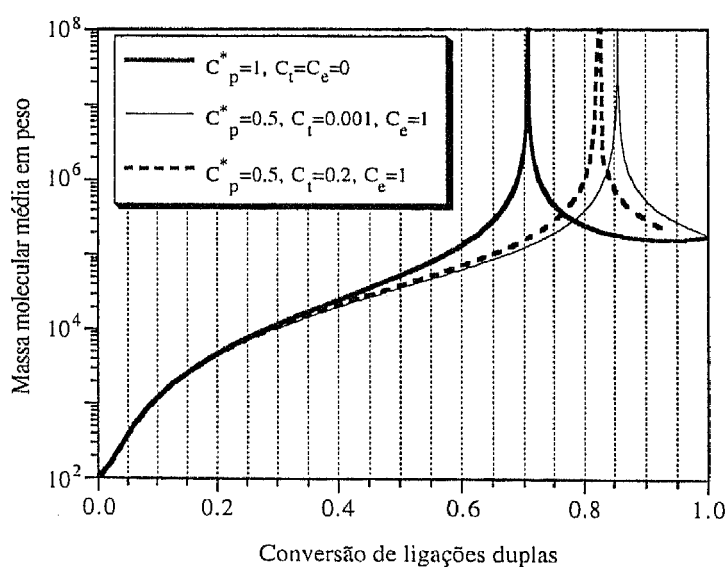


Figura 4.2.29 Massa molecular média em peso em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$. Efeito da reacção de desactivação espontânea do anião.

Como foi anteriormente referido, o processo de transferência a um agente será aqui analisado através da reacção de transferência ao monómero. Na tabela 4.2.8 estão representadas as reacções químicas envolvidas quando se pretende considerar este processo na poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional. São distinguidas seis reacções químicas diferentes conforme o monómero e espécies reactivas envolvidos. Quando se verifica uma reacção deste tipo, a espécie activada da cadeia macromolecular torna-se não reactiva (**P**), enquanto na unidade de monómero se formam as correspondentes espécies activas. Nestas reacções não são formadas ligações intermoleculares.

Tabela 4.2.8 Esquema cinético para a transferência ao monómero numa poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional e ocorrência de efeitos de substituição.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Transferência entre monómero monofuncional e ião do monómero monofuncional	$A_1 + A_4 \xrightarrow{k_{im11}=k_{14}^*} P + A_1$	$\bar{v}_{41}^* = \alpha_1/\alpha_4$ $\bar{v}_{14}^* = 1/\alpha_1$
Transferência entre monómero bifuncional e ião do monómero monofuncional	$A_1 + 2A_5 \xrightarrow{k_{im12}=k_{15}^*} P + A_2 + A_6$	$\bar{v}_{15}^* = 1/\alpha_1$ $\bar{v}_{51}^* = \frac{\alpha_6\alpha_2}{\alpha_5^2}$
Transferência entre monómero monofuncional e ião do monómero bifuncional	$A_2 + A_4 \xrightarrow{k_{im21}=k_{24}^*} P + A_1$	$\bar{v}_{24}^* = 1/\alpha_2$ $\bar{v}_{42}^* = \alpha_1/\alpha_4$
Transferência entre monómero bifuncional e ião do monómero bifuncional	$A_2 + 2A_5 \xrightarrow{k_{im22}=k_{25}^*} P + A_2 + A_6$	$\bar{v}_{25}^* = 1/\alpha_2$ $\bar{v}_{52}^* = \frac{\alpha_6\alpha_2}{\alpha_5^2}$
Transferência entre monómero monofuncional e ião da ligação dupla interna	$A_3 + A_4 \xrightarrow{k_{im31}=k_{34}^*} P + A_1$	$\bar{v}_{34}^* = 1/\alpha_3$ $\bar{v}_{43}^* = \alpha_1/\alpha_4$
Transferência entre monómero bifuncional e ião da ligação dupla interna	$A_3 + 2A_5 \xrightarrow{k_{im32}=k_{35}^*} P + A_2 + A_6$	$\bar{v}_{35}^* = 1/\alpha_3$ $\bar{v}_{53}^* = \frac{\alpha_6\alpha_2}{\alpha_5^2}$

Nas figuras 4.2.30 e 4.2.31 estão representadas as massas moleculares médias em número em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno, para diferentes reactividades da reacção de transferência ao monómero. Essa

reactividade é medida em relação ao valor da constante de propagação do monómero monofuncional, e considerando iguais ($k_{im} = k_{im11} = k_{im12} = k_{im21} = k_{im22} = k_{im11}^* = k_{im12}^*$) todas as constantes cinéticas de transferência, independentemente do monómero e ião envolvidos:

$$C_M = \frac{k_{im}}{k_{p11}} \quad (4.2.75)$$

Como se pode observar destas figuras, quer para iniciação instantânea ou não instantânea, a transferência ao monómero tem influência significativa no processo de poliadição para valores da ordem de grandeza $C_M = 10^{-3}$. Os valores destas reactividades dependem do monómero, iniciador e solventes usados nas reacções. Por exemplo, a 30 C em THF e com $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{Ba}$ como iniciador foi medido para o estireno o valor $C_M = 1 \times 10^{-2}$, enquanto que a 20 C em benzeno e com butil lítio como iniciador a constante de transferência ao monómero passa para $C_M = 0.13 \times 10^{-3}$. Para além da controvérsia associada aos valores experimentais das constantes de transferência deve também assinalar-se que o próprio mecanismo de transferência ao monómero não é aceite unanimemente. É assinalado em Yakubovich e Litvinenko (1996) que as ligações duplas terminais formadas nestes processos podem posteriormente participar em reacções de polimerização, não contabilizadas na interpretação dos dados experimentais. Este processo, como será analisado no quinto capítulo, é de grande importância na polimerização radicalar do acetato de vinilo. Devido às incertezas associadas ao mecanismo e valores das constantes de transferência, os resultados apresentados nas figuras 4.2.30 e 4.2.31 devem ser interpretados de uma forma qualitativa.

Com estes exemplos simples pretendeu-se ilustrar a capacidade do método estequiométrico na consideração de esquemas cinéticos complexos nas poliadições iónicas não lineares, nomeadamente reacções de transferência de cadeia. Apesar de ser possível fazer a sua aplicação directa, foi explicada anteriormente a necessidade de uma descrição ainda mais pormenorizada das reacções e espécies químicas presentes no processo de polimerização, principalmente quando as mesmas espécies participam em diferentes processos da mesma natureza. Nas polimerizações radicalares esta necessidade é acentuada devido às múltiplas reacções em que cada tipo de radical se pode envolver. Com base neste tipo de reflexões, foi apresentada por Costa e Dias (1995) uma nova versão do método estequiométrico mais apropriada à descrição de sistemas de maior complexidade, nomeadamente polimerizações radicalares. Qualquer um dos sistemas analisados anteriormente pode também ser formulado em termos desta nova versão, obviamente com a obtenção dos mesmos resultados finais.

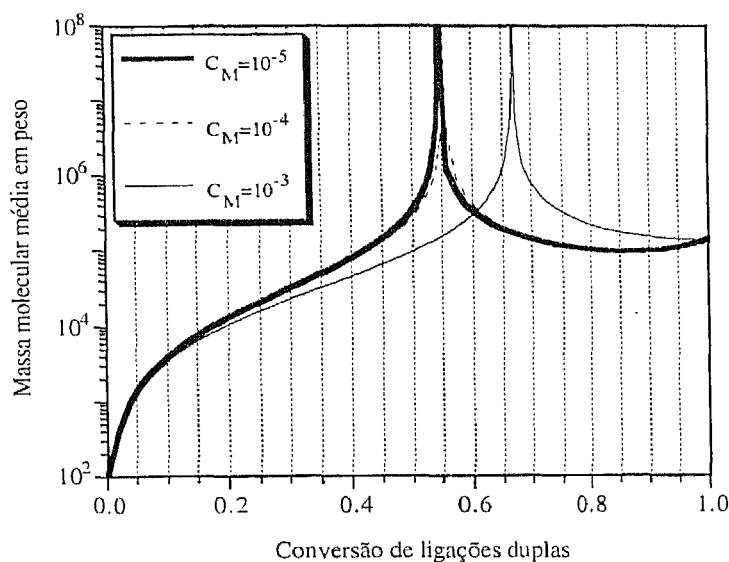


Figura 4.2.30 Massa molecular média em peso em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Igual reactividade de todas as ligações duplas e iniciação não instantânea com $r = 1000$ e $C_i = 0.001$. Diferentes valores da constante de transferência ao monômero (C_M).

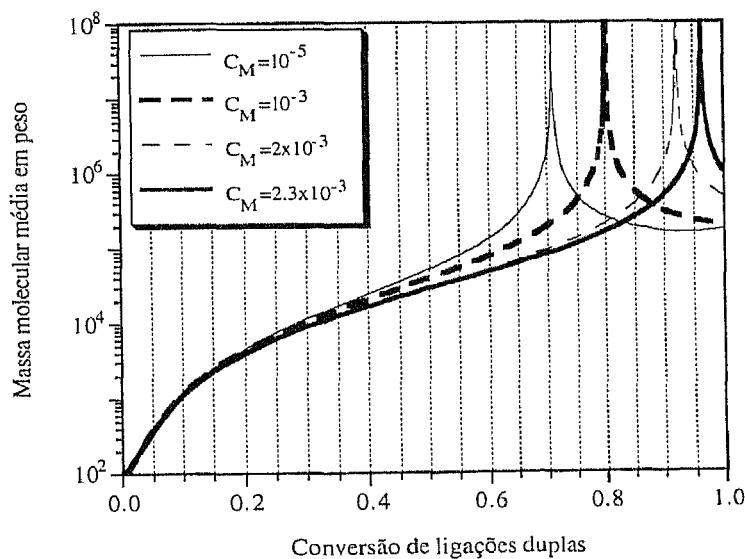


Figura 4.2.31 Massa molecular média em peso em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Igual reactividade de todas as ligações duplas e iniciação instantânea com $r = 1000$. Diferentes valores da constante de transferência ao monômero (C_M).

4.3 PREVISÃO DAS PROPRIEDADES ELÁSTICAS DO GEL NAS POLIADIÇÕES NÃO LINEARES IRREVERSÍVEIS

Nesta secção é feita a previsão das propriedades elásticas do gel numa poliadição de monómeros multifuncionais, nomeadamente a copolimerização entre um monómero monofuncional e outro bifuncional. Classicamente, este tipo de previsões é feito através da teoria dos processos ramificados que só é rigorosamente válida no estado de equilíbrio químico. Com o tratamento irreversível introduzido pelo método estequiométrico é possível a obtenção rigorosa das propriedades elásticas do gel destes sistemas. Os resultados que aqui serão produzidos, através da análise de um caso simples, serão de extrema utilidade na posterior comparação com as previsões do modelo de equilíbrio.

4.3.1 Solução analítica para o caso de iniciação instantânea com igual reactividade de ligações duplas.

Consideremos o caso da poliadição de monómeros multifuncionais com igual reactividade de todas as ligações duplas e iniciação instantânea. Nestas condições, só é necessário distinguir dois tipos de grupos reactivos: ligações duplas iniciadas (A_1) e ligações duplas não iniciadas (A_2). O esquema cinético desta poliadição resume-se à etapa de propagação, conforme representado na tabela 4.3.1:

Tabela 4.3.1 Esquema cinético considerado na poliadição de monómeros multifuncionais com igual reactividade de todas as ligações duplas e iniciação instantânea.

Reacção química	Representação simbólica	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos
Propagação	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_p} A_1 + V_{12}$	$\bar{v}_{12} = 1/\alpha_1$ $\bar{v}_{21} = \alpha_1/\alpha_2$

$$[\bar{v}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\alpha_1} \\ \frac{\alpha_1}{\alpha_2} & 0 \end{bmatrix} \quad (4.3.1)$$

Os coeficientes estequiométricos dos grupos reactivos que participam no esquema cinético considerado podem ser representados na forma matricial como apresentado na equação

(4.3.1). As concentrações de grupos reactivos são calculadas por integração dos respectivos balanços materiais:

$$\frac{dA_1}{dt} = 0 \quad (4.3.2)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = -k_p A_1 A_2 \quad (4.3.3)$$

Sendo as respectivas condições iniciais dadas por:

$$A_1(0) = A_{10} = I \quad (4.3.4)$$

$$A_2(0) = A_{20} \quad (4.3.5)$$

Em que I representa a concentração de iniciador presente no sistema. Como na etapa de iniciação instantânea foi consumida parte das ligações duplas iniciais, a razão molar entre ligações duplas e iniciador no sistema é dada por:

$$r = \frac{A_{20} + I}{I} \quad (4.3.6)$$

As probabilidades de extinção são calculadas através da fracção de ligações entre grupos reactivos que têm continuação finita. Para isso, é necessário calcular a totalidade de ligações entre grupos reactivos, que neste caso é dada simplesmente por:

$$\frac{dV_{12}}{dt} = k_p A_1 A_2 \quad (4.3.7)$$

Para conhecer a fracção destas ligações que têm continuação finita segue-se a distribuição de cadeias pendentes \bar{V}_{ij} (cadeias que iniciam numa ligação do tipo V_{ij} , vão através da unidade a que previamente pertencia o grupo terminal A_j e terminam num conjunto de grupos terminais, motivos e grupos de ligação de qualquer tipo, tal como definido no primeiro capítulo) cujos balanços materiais são:

$$\frac{d\bar{V}_{12}}{dt} = k_p A_1 \frac{\alpha_1}{\alpha_2} A_2 \quad (4.3.8)$$

$$\frac{d\bar{V}_{21}}{dt} = k_p A_2 \frac{1}{\alpha_1} A_1 \quad (4.3.9)$$

As probabilidades de extinção são então dadas por:

$$u_{12} = \frac{\bar{V}_{12}(\mathbf{1})}{V_{12}} \quad (4.3.10)$$

$$u_{21} = \frac{\bar{V}_{21}(\mathbf{1})}{V_{12}} \quad (4.3.11)$$

As equações (4.3.8) e (4.3.9) são integradas ao longo das mesmas características calculadas para a distribuição de graus de polimerização que neste caso resultam da integração do sistema de equações diferenciais:

$$\frac{d \log \alpha_1}{dt} = k_p \left(A_2 - \frac{\Lambda_2}{\alpha_2} \right) \quad (4.3.12)$$

$$\frac{d \log \alpha_2}{dt} = k_p \left(A_1 - \frac{\Lambda_1}{\alpha_1} \right) \quad (4.3.13)$$

$$\frac{d\Lambda_1}{dt} = 0 \quad (4.3.14)$$

$$\frac{d\Lambda_2}{dt} = -k_p \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\alpha_2} \quad (4.3.15)$$

Se a iniciação é instantânea, a transformada discreta inicial da distribuição de graus em número de moléculas, para a poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional é dada por:

$$\bar{P}_0 = \left[\frac{1}{r} \alpha_{10} + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \alpha_{20} \right] \xi_1 X_1 + \left[\frac{1}{r} \alpha_{10} + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \alpha_{20} \right]^2 \xi_2 X_2 \quad (4.3.16)$$

Da integração do sistema de equações diferenciais correspondente ao cálculo das características do sistema resultam duas equações algébricas para os valores iniciais dadas pelas equações (4.3.17) e (4.3.18):

$$\log \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_{10}} \right) = (1 - H_{20})(rp_2 - 1) \quad (4.3.17)$$

$$(1 - p_2)\alpha_2 - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \alpha_{20} = \alpha_{10} H_{20} \left(\frac{1}{r} - p_2 \right) \quad (4.3.18)$$

Sendo a variável auxiliar H_{20} definida neste caso por:

$$H_{20} = \frac{\Lambda_{20}}{A_{20}\alpha_{20}} = r_1\xi_1 + r_2\left[\frac{1}{r}\alpha_{10} + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\alpha_{20}\right]\xi_2 \quad (4.3.19)$$

A transformada da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas é obtida integrando o respectivo balanço material ao longo das características anteriormente calculadas:

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = -k_p \frac{\Lambda_1\Lambda_2}{\alpha_2} \quad (4.3.20)$$

Desta integração resulta uma forma equivalente para a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização, obtida também na secção anterior para o caso de igual reactividade de ligações duplas e iniciação instantânea:

$$\frac{\bar{P}}{X_1 + 2X_2} = \left[\frac{1}{r}\alpha_{10} + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\alpha_{20}\right]\xi_1 r_1 + \left[\frac{1}{r}\alpha_{10} + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\alpha_{20}\right]^2 \xi_2 \frac{r_2}{2} - \frac{1}{r}\alpha_{10}H_{20}^2(rp_2 - 1) \quad (4.3.21)$$

O cálculo anteriormente apresentado para as características da distribuição de graus de polimerização é essencial na previsão das propriedades elásticas do sistema uma vez que as equações referentes às distribuições de cadeias pendentes são integradas ao longo dessas mesmas características. Assim, integração das equações (4.3.8) e (4.3.9) resulta em:

$$\bar{V}_{12} = \frac{A_{10}\alpha_{10}H_{20}}{1 - H_{20}} \left[e^{(1-H_{20})(rp_2-1)} - 1 \right] \quad (4.3.22)$$

$$\bar{V}_{21} = \frac{A_{10}H_{20}}{1 - H_{20}} \left[1 - e^{-(1-H_{20})(rp_2-1)} \right] \quad (4.3.23)$$

Deste facto resulta a conclusão esperada de que as probabilidades de extinção dos dois tipos de ligações são iguais, sendo:

$$u = u_{12} = u_{21} = \frac{H_{20}}{(rp_2 - 1)(1 - H_{20})} \left[1 - e^{-(1-H_{20})(rp_2-1)} \right] \quad (4.3.24)$$

O passo seguinte na resolução deste problema é a obtenção das características das distribuições de junções, para cada tipo de grupo reactivo. Essas características (ver primeiro capítulo) resultam neste caso da integração do seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d \log \alpha_{j1}}{dt} = k_p A_2 \left(1 - \frac{\varphi_{12}}{\alpha_{j1}} \right) \quad (4.3.25)$$

$$\frac{d \log \alpha_{j2}}{dt} = k_p A_1 \left(1 - \frac{\varphi_{21} \alpha_{j1}}{\alpha_{j2}} \right) \quad (4.3.26)$$

É possível encontrar também uma solução analítica para a integração deste sistema que é dada por:

$$\alpha_{j1} = \alpha_{j10} e^{r p_2 - 1} + \varphi_{12} (1 - e^{r p_2 - 1}) \quad (4.3.27)$$

$$(1 - p_2) \alpha_{j2} = \left(1 - \frac{1}{r} \right) \alpha_{j20} - \frac{\varphi_{21}}{r} \left[(1 - \varphi_{12}) (1 - e^{1 - r p_2}) + \varphi_{12} (r p_2 - 1) \right] \quad (4.3.28)$$

A transformada discreta da distribuição do número de grupos terminais e ligações de cada junção, é obtida integrando ao longo das características anteriores os respectivos balanços materiais que em reactor fechado são dados por:

$$\frac{d \bar{X}_1}{dt} = 0 \quad (4.3.29)$$

$$\frac{d \bar{X}_2}{dt} = 0 \quad (4.3.30)$$

Desta forma, resultam para as transformas discretas das distribuições de junções de cada unidade as seguintes relações:

$$\bar{X}_1(\alpha_j, \varphi) = \bar{X}_{10}(\alpha_j, \varphi) = \left[\frac{\alpha_{j10}}{r} + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \alpha_{j20} \right] X_1 \quad (4.3.31)$$

$$\bar{X}_2(\alpha_j, \varphi) = \bar{X}_{20}(\alpha_j, \varphi) = \left[\frac{\alpha_{j10}}{r} + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \alpha_{j20} \right]^2 X_2 \quad (4.3.32)$$

A estas distribuições de junções está inerente a consideração do monómeros monofuncional (X_1) e bifuncional (X_2) como pontuais, ou seja sem possuírem sub-junções internas. Nestas condições, a distribuição do número de cadeias finitas que parte de cada junção é obtida das respectivas transformadas discretas:

$$\bar{T}_1(\alpha_j, \zeta) = \bar{X}_1[\alpha_j, u + \zeta(1 - u)] \quad (4.3.33)$$

$$\bar{T}_2(\alpha_j, \zeta) = \bar{X}_2[\alpha_j, u + \zeta(1 - u)] \quad (4.3.34)$$

A obtenção das propriedades elásticas médias do sistema exige a avaliação das funções (4.3.33) e (4.3.34), e das suas derivadas, para vector unitário dos parâmetros da transformada discreta referente aos grupos terminais, ou seja $\alpha_j = \mathbf{1}_{N_A}$. O primeiro passo para esse cálculo, é a obtenção dos valores iniciais das características de que se deve partir, de modo a chegar aos vectores unitários para tempo final (conversão) pré-especificado. De acordo com o sistema de equações algébricas (4.3.27)-(4.3.28), esses valores são:

$$\alpha_{j10} = e^{1-\eta_2} - \varphi_{12}(e^{1-\eta_2} - 1) \quad (4.3.35)$$

$$\alpha_{j20} = \frac{(1 - p_2) + \frac{\varphi_{21}}{r} \left[(1 - \varphi_{12})(1 - e^{1-\eta_2}) + \varphi_{12}(rp_2 - 1) \right]}{\left(1 - \frac{1}{r} \right)} \quad (4.3.36)$$

As derivadas de primeira e segunda ordem das distribuições de junções (4.3.33) e (4.3.34) podem ser calculadas de uma forma simples através da regra da derivação em cadeia. Essa tarefa é facilitada efectuando as mudanças de variável indicada pelas equações (4.3.37) e (4.3.38):

$$\varphi_{12} = u_{12} + \zeta(1 - u_{12}) \quad (4.3.37)$$

$$\varphi_{21} = u_{21} + \zeta(1 - u_{21}) \quad (4.3.38)$$

São assim válidas as relações:

$$\frac{\partial \bar{T}_1(\mathbf{1}_{N_A}, \zeta)}{\partial \zeta} = (1 - u) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \alpha_{j10}}{\partial \varphi_{12}} + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \frac{\partial \alpha_{j20}}{\partial \varphi_{12}} \right] X_1 \quad (4.3.39)$$

$$\frac{\partial \bar{T}_2(\mathbf{1}_{N_A}, \zeta)}{\partial \zeta} = 2(1 - u) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \alpha_{j10}}{\partial \varphi_{12}} + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \frac{\partial \alpha_{j20}}{\partial \varphi_{12}} \right] \left[\frac{1}{r} \alpha_{j10} + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \alpha_{j20} \right] X_2 \quad (4.3.40)$$

Sendo:

$$\frac{\partial \alpha_{j10}}{\partial \varphi_{12}} = 1 - e^{1-\eta_2} \quad (4.3.41)$$

$$\frac{\partial \alpha_{j20}}{\partial \varphi_{12}} = \frac{\frac{1}{r} \left[(1 - 2\varphi_{12})(1 - e^{1-\eta_2}) + 2\varphi_{12}(rp_2 - 1) \right]}{\left(1 - \frac{1}{r} \right)} \quad (4.3.42)$$

Da mesma forma, as derivadas de segunda ordem são:

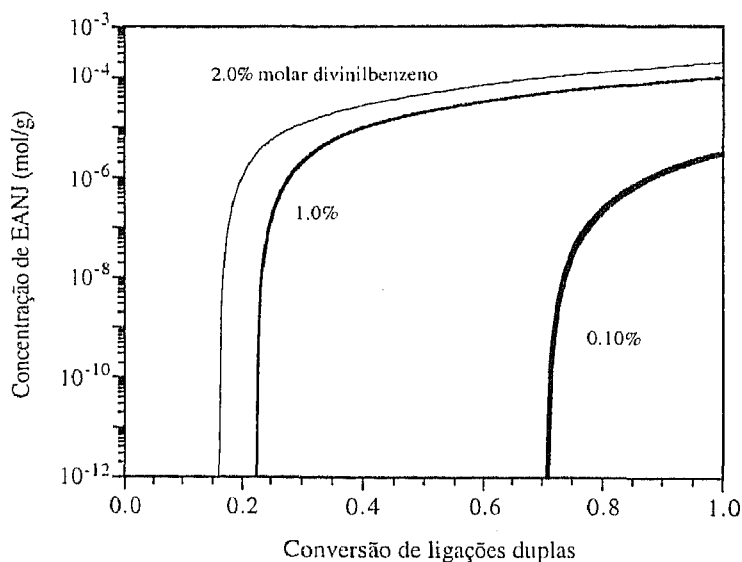


Figura 4.3.1 Concentração de junções elasticamente activas em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com diferentes percentagens molares iniciais de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r=1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas.

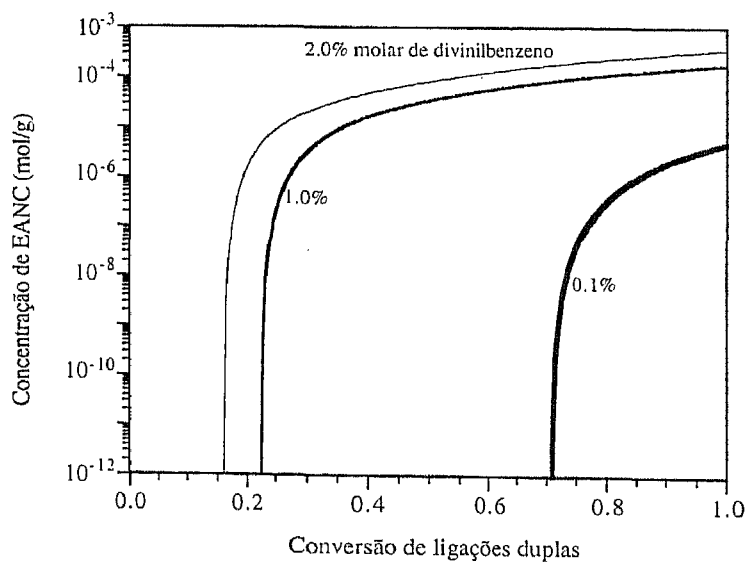


Figura 4.3.2 Concentração de cadeias elasticamente activas em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com diferentes percentagens molares iniciais de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r=1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas.

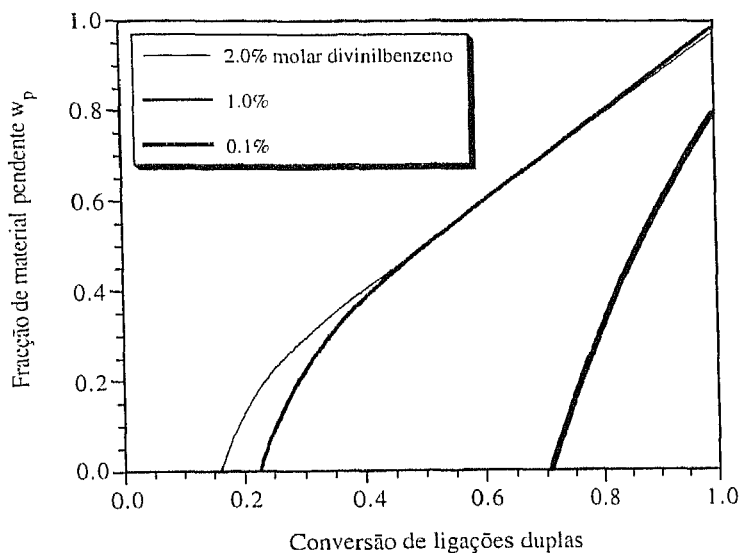


Figura 4.3.3 Fração de material pendente em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com diferentes percentagens molares iniciais de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas.

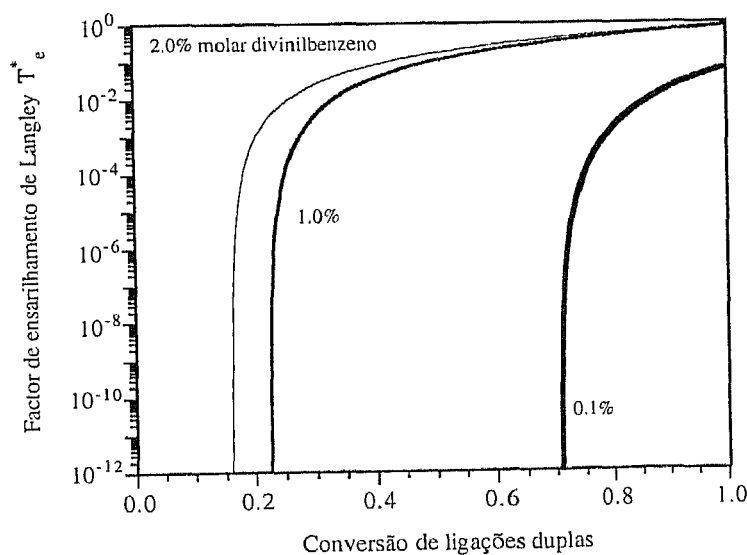


Figura 4.3.4 Factor de ensarilhamento de Langley (T_e^*) em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com diferentes percentagens molares iniciais de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas.

$$\frac{\partial^2 \bar{T}_1(1_{N_A}, \zeta)}{\partial \zeta^2} = (1-u)^2 \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2 \alpha_{J10}}{\partial \varphi_{12}^2} + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \frac{\partial^2 \alpha_{J20}}{\partial \varphi_{12}^2} \right] X_1 \quad (4.3.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \bar{T}_2(1_{N_A}, \zeta)}{\partial \zeta^2} = & 2(1-u)^2 \left\{ \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2 \alpha_{J10}}{\partial \varphi_{12}^2} + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \frac{\partial^2 \alpha_{J20}}{\partial \varphi_{12}^2} \right] \left[\frac{1}{r} \alpha_{J10} + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \alpha_{J20} \right] + \right. \\ & \left. + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \alpha_{J10}}{\partial \varphi_{12}} + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \frac{\partial \alpha_{J20}}{\partial \varphi_{12}} \right]^2 \right\} X_2 \end{aligned} \quad (4.3.44)$$

Sendo agora:

$$\frac{\partial^2 \alpha_{J10}}{\partial \varphi_{12}^2} = 0 \quad (4.3.45)$$

$$\frac{\partial^2 \alpha_{J20}}{\partial \varphi_{12}^2} = \frac{2r \left[(e^{1-rp_2} - 1) + (rp_2 - 1) \right]}{r - 1} \quad (4.3.46)$$

De acordo com as relações apresentadas no primeiro capítulo, as propriedades elásticas médias do sistema resultam da avaliação das distribuições de junções e suas derivadas anteriormente apresentadas para $\zeta = 0$ ($\varphi_{12} = u$) e $\zeta = 1$ ($\varphi_{12} = 1$). Os valores iniciais das características são diferentes nos dois casos e devem ser calculados de (4.3.35) e (4.3.36).

Nas figuras 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 e 4.3.4 pode encontrar-se a representação da concentração de junções elasticamente activas, cadeias elasticamente activas, fracção de material pendente e factor de ensarilhamento de Langley em função da conversão de ligações duplas. Foram escolhidos como monómeros representativos deste tipo de sistemas o estireno e divinilbenzeno. Como era de esperar, a quantidade de monómero bifuncional usado na copolimerização tem grande influência nas propriedades elásticas do sistema. As propriedades finais do sistema são particularmente sensíveis a esta quantidade na zona de baixas percentagens molares (cerca de 0.1%). Estes resultados serão particularmente úteis na comparação com as previsões da teoria os processos ramificados.

4.3.2 Análise do cálculo numérico das propriedades elásticas do gel nas poliadições não lineares.

Na secção anterior foram apresentados os resultados obtidos para as propriedades elásticas do gel de uma poliadição não linear, calculados a partir soluções analíticas para os sistemas de equações diferenciais que descrevem os balanços materiais das transformadas discretas das distribuições. Em conjunto com estas soluções foram resolvidos sistemas de equações algébricas não lineares para os valores iniciais das características.

O procedimento analítico só é no entanto possível para sistemas simples como o analisado anteriormente. Em sistemas de complexidade arbitrária, é necessário o tratamento numérico do problema, que envolve a integração numérica do sistema de equações diferenciais associado, em simultâneo com a obtenção dos valores iniciais das características. Em teoria, todo este processo funciona desde que a estimativa inicial para os valores iniciais das características pertença à zona de convergência do método de Newton-Raphson. Por outro lado, é preciso garantir que o integrador numérico usado seja capaz de realizar a integração do sistema de equações diferenciais até ao tempo final especificado. Note-se que esta integração depende da estimativa inicial produzida para os valores iniciais das características.

Quando se tenta aplicar este procedimento ao cálculo das características das distribuições de junções da poliadição analisada anteriormente (equações diferenciais (4.3.25) e (4.3.26)), acontece que a integração numérica do sistema falha por melhor que seja a estimativa arbitrada para os valores iniciais das características. Nem mesmo o uso dos valores da solução do sistema, representada analiticamente pelas equações (4.3.35) e (4.3.36), permite eliminar este problema. Este comportamento deve-se ao facto de estarmos em presença de um problema de condições iniciais com uma propagação drástica do erro numérico ao longo da integração.

A solução analítica anteriormente encontrada será usada na explicação da instabilidade numérica deste sistema. Como já foi descrito anteriormente, o problema a resolver resume-se ao cálculo dos valores iniciais das características de modo a que os valores finais para um tempo final previamente especificado sejam unitários. Analiticamente, esses valores já foram encontrados e a sua substituição nas equações (4.3.27) e (4.3.28) produz as trajectórias das características pretendidas:

$$\alpha_{j1} = e^{-r(p_2-p)} + u(1 - e^{-r(p_2-p)}) \quad (4.3.47)$$

$$(1-p)\alpha_{j2} = (1-p_2) + \frac{u}{r} \left[(1-u)e^{1-rp} (1 - e^{-r(p_2-p)}) + ru(p_2-p) \right] \quad (4.3.48)$$

Nestas equações, p_2 representa a conversão final previamente escolhida e p a variável independente, tendo sido escolhidas as características avaliadas sobre as probabilidades de extinção porque é o caso mais relevante.

Na figura (4.3.5) estão representadas as características do sistema em função da conversão, para conversão final previamente escolhida $p_2 = 0.999$, e para $r = 1000$ e 0.1% molar de monómero bifuncional. Estas curvas foram calculadas analiticamente usando as equações anteriores (4.3.47) e (4.3.48).

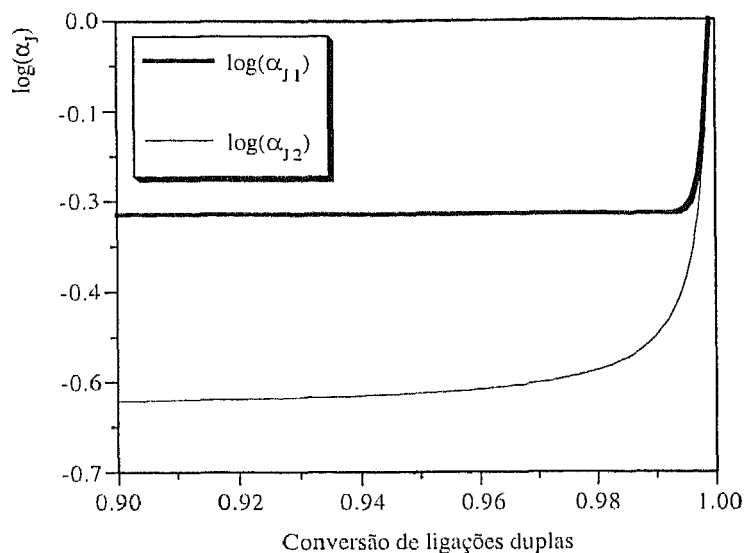


Figura 4.3.5 Características da distribuição de junções na poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar bifuncional. Iniciação instantânea, $r = 1000$ e igual reactividade das ligações duplas. Valores obtidos analiticamente para conversão final de ligações duplas $p_2 = 0.999$ e valores de chegada $\alpha_j = \mathbf{1}_{N_A}$.

Às equações (4.3.47) e (4.3.48) está inerente que se parte dos valores iniciais exactos da características. No entanto, no cálculo numérico, existem erros de arredondamento que afectam os valores de partida introduzidos. Suponhamos então que os valores iniciais estão perturbados da seguinte forma:

$$\alpha_{j10}^* = \alpha_{j10} + \delta_{j10} \quad (4.3.49)$$

$$\alpha_{j20}^* = \alpha_{j20} + \delta_{j20} \quad (4.3.50)$$

Substituindo estes valores iniciais perturbados das características nas equações (4.3.27) e (4.3.28), são obtidas as suas novas trajectórias (perturbadas) que são dadas por:

$$\alpha_{j1} = e^{-r(p_2-p)} + u(1 - e^{-r(p_2-p)}) + \delta_{j10}e^{rp-1} \quad (4.3.51)$$

$$(1-p)\alpha_{j2} = (1-p_2) + \frac{u}{r} \left[(1-u)e^{1-rp} (1 - e^{-r(p_2-p)}) + ru(p_2-p) \right] + \delta_{j20} \quad (4.2.52)$$

Na figura (4.3.6) estão representadas as características calculadas com perturbações diferentes nos seus valores iniciais, sendo bem notório o efeito desastroso que uma pequena perturbação δ_{j10} no valor de α_{j10} pode originar nas trajectórias calculadas. Este efeito, deve-se

o factor de δ_{j10} na equação (4.3.51) ser uma exponencial positiva de um número bastante grande, uma vez que $r = 1000$.

Verifica-se desta forma uma propagação exponencial do erro inicial considerado ao longo da conversão (integração) do sistema. Deve também referir-se que o efeito deste erro na característica de α_{j2} não se faz sentir porque foi efectuada uma série de operações algébricas que a tornou isolada de α_{j1} . No entanto, as duas variáveis são originalmente dependentes (equações diferenciais (4.3.25) e (4.3.26)) e numa integração numérica o erro associado propaga-se evidentemente sobre as duas curvas.

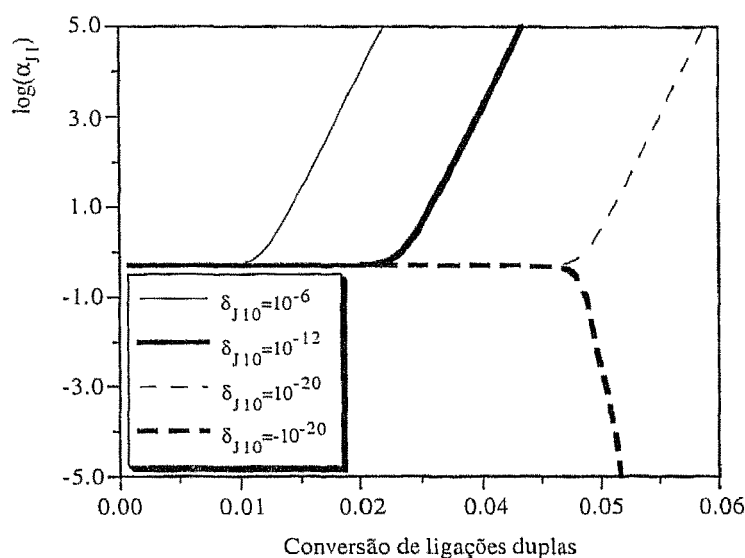


Figura 4.3.6 Característica α_{j1} da distribuição de junções na poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar bifuncional. Iniciação instantânea, $r = 1000$ e igual reactividade das ligações duplas. Diferentes perturbações (δ_{j10}) no valor inicial exacto (α_{j10}) para valores de chegada $\alpha_j = 1_{N_A}$ a conversão final de ligações duplas $p_2 = 0.999$.

Quando se tenta fazer a integração numérica do sistema de equações diferenciais originais acontece precisamente este fenómeno, ou seja, um pequeno erro na condição inicial (inevitável devido à imprecisão do computador) é drasticamente propagado ao longo da integração e impede a obtenção dos resultados pretendidos. O problema não é resolvido aumentando a precisão do integrador nem usando as variáveis em precisão estendida pois assim só é adiado problema para valores um pouco superiores de conversão (tempo).

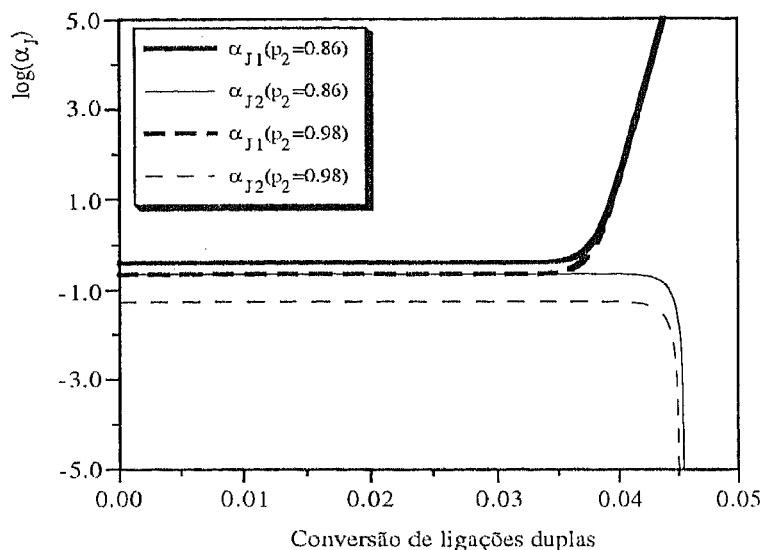


Figura 4.3.7 Resultados obtidos na integração numérica das características da distribuição de junções na poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar bifuncional. Iniciação instantânea, $r = 1000$ e igual reactividade das ligações duplas. Partida dos valores iniciais exactos (α_{j0}) para valores de chegada $\alpha_j = 1_{N_A}$. Diferentes valores da conversão final de ligações duplas (p_2).

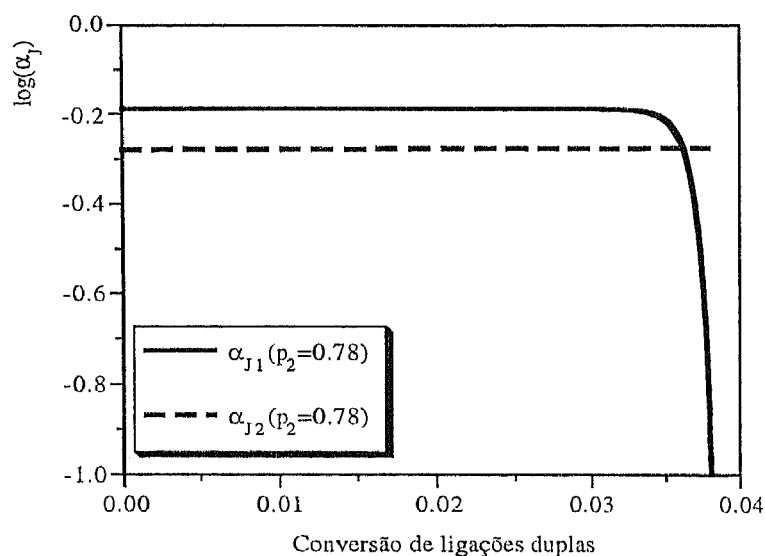


Figura 4.3.8 Resultados obtidos na integração numérica das características da distribuição de junções na poliadição de um monómero monofuncional com 0.1% molar bifuncional. Iniciação instantânea, $r = 1000$ e igual reactividade das ligações duplas. Partida dos valores iniciais exactos (α_{j0}) para valores de chegada $\alpha_j = 1_{N_A}$. Conversão final de ligações duplas $p_2 = 0.78$.

Nas figuras (4.3.7) e (4.3.8), estão representados os resultados obtidos na integração numérica do sistema em análise, considerando como condição inicial para os valores das características a solução obtida analiticamente. A análise feita anteriormente é confirmada por estes resultados e repare-se no valor extremamente baixo de conversão para o qual a integração falha. O arredondamento efectuado pelo computador na condição inicial pode originar uma perturbação negativa dando origem ao comportamento numérico evidenciado pela figura (4.3.8), como tinha sido anteriormente previsto na figura (4.3.6).

Uma forma geral de ultrapassar este problema numérico é a integração das equações diferenciais associadas ao problema através de uma técnica de disparo múltiplo. Esta técnica consiste na divisão do intervalo de integração num conjunto de m subintervalos, conforme está representado de uma forma genérica na figura 4.3.9. Desta forma, são impostos limites de variação às variáveis independentes impedindo-se a sua saída para além dos limites pretendidos. Em cada subintervalo, é feita a integração nos sentidos ascendente e descendente da variável independente, o que permite formular um conjunto de equações algébricas a resolver na fronteira entre cada subintervalo. Quando se verificar a convergência do método, os valores à direita e à esquerda devem ser iguais, eliminando-se as descontinuidades impostas à partida sobre as variáveis independentes.

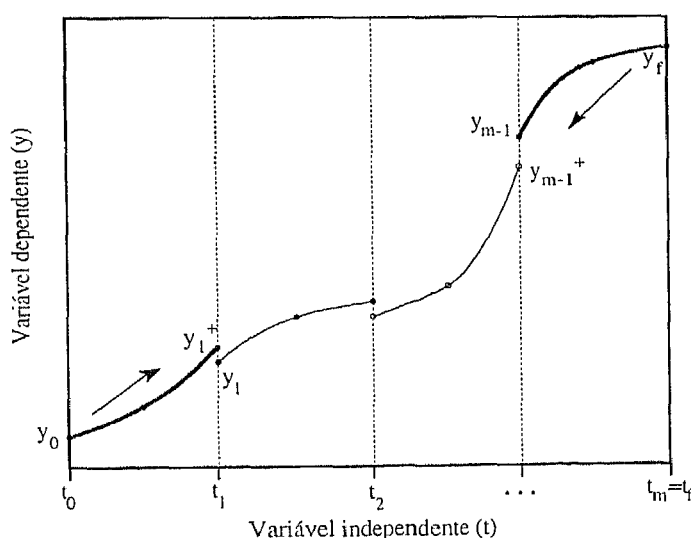


Figura 4.3.9 Divisão do intervalo de integração através da técnica de disparo múltiplo.

No entanto, e devido à complexidade do algoritmo associado a este método, não foi ainda possível fazer a sua implementação para problemas deste tipo que possam estar associados a uma polimerização em geral. Futuros desenvolvimentos deste trabalho devem passar precisamente por este ponto.

4.4 EQUILÍBRIO QUÍMICO DAS POLIADIÇÕES NÃO LINEARES

Nesta secção é feita a aplicação da teoria dos processos ramificados às poliadições não lineares que envolvem monómeros com múltiplas ligações duplas. Este tratamento é rigorosamente válido apenas quando o sistema se encontra em equilíbrio químico, ao contrário das previsões do modelo irreversível anteriormente apresentadas. A aplicação da teoria dos processos ramificados às poliadições não lineares foi feita originalmente por Gordon (1962). Com o tratamento que aqui será desenvolvido, pretende-se produzir a previsão das poliadições não lineares em termos do equilíbrio químico, e demonstrar que este tratamento não é equivalente ao do modelo irreversível.

4.4.1 Funções geradoras de probabilidades e concentrações de equilíbrio.

Consideremos a poliadição de um monómero simples (uma só ligação dupla) com outro de múltiplas ligações duplas. Cada unidade de monómero monofuncional (unidade X_1) pode apresentar-se num dos estados representados na tabela 4.4.1. Nessa tabela, o monómero com um centro activo representa um anião ou catião, ou mesmo radical livre. Embora na tabela 4.4.1 se tenha representado sempre a unidade de monómero ligada a outra do mesmo tipo, o mesmo esquema também é válido quando a ligação se faz com uma unidade de monómero multifuncional (unidade X_2) porque se considera que todas as ligações duplas têm a mesma reactividade.

Se escolhermos uma unidade do tipo X_1 para raiz de uma árvore genealógica, facilmente se estabelece que a função geradora de probabilidades das ligações que partem dessa unidade é:

$$\bar{F}_0^1(\varphi) = 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1 - r_2)\varphi_1 + r_2\varphi_2 \right] \right\}^2 \quad (4.4.1)$$

Em que p representa a probabilidade de uma ligação dupla ter reagido, ou seja a conversão de ligações duplas, e p_a a probabilidade de uma unidade de monómero estar ligada a outra qualquer unidade de monómero (ou seja a probabilidade de propagação). Os parâmetros φ_1 e φ_2 da função geradora de probabilidades indicam a existência de uma ligação para a geração seguinte a unidades do tipo X_1 e X_2 , respectivamente. Por sua vez, r_2 representa a fracção inicial de ligações duplas pertencentes ao monómero multifuncional, ou seja, a probabilidade de a propagação se verificar para uma unidade do tipo X_2 .

A derivação da equação (4.4.1) permite calcular a função geradora de probabilidades para as gerações seguintes, que neste caso é:

$$\bar{F}_1^1(\varphi) = 1 - p_a + p_a[(1 - r_2)\varphi_1 + r_2\varphi_2] \quad (4.4.2)$$

Tabela 4.4.1 Estados possíveis para uma unidade de monómero com uma ligação dupla simples (monofuncional).

Descrição do estado da unidade de monómero	Representação genérica
Unidade não iniciada	$\text{CH}_2 = \underset{\text{R}}{\text{CH}}$
Unidade iniciada mas sem propagação	$\text{I} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}}^*$
Unidade ligada a outra unidade de monómero	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}}^*$
Unidade ligada a duas outras unidades de monómero	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} -$

A equação 4.4.2 pode também ser estabelecida considerando numa unidade do tipo \mathbf{X}_1 numa geração $g > 0$ e analisando o número e tipo de ligações que dela podem partir para as gerações seguintes. O termo independente do vector φ indica uma unidade ligada a outra na geração anterior mas que é terminal na cadeia a que pertence (ver tabela (4.4.1)). Os termos em φ indicam unidades que estão no interior de cadeias porque estão ligadas a outra na geração anterior e para a geração posterior parte outra ligação para uma unidade do tipo \mathbf{X}_1 ou \mathbf{X}_2 .

A função geradora de probabilidades para as unidades do tipo \mathbf{X}_2 é obtida efectuando um raciocínio análogo ao anterior, tendo agora em conta que o número de ligações que cada unidade pode ter é superior. Para um monómero com funcionalidade f arbitrária e para uma unidade na geração zero, a sua PGF é:

$$\bar{F}_0^2(\varphi) = \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a[(1 - r_2)\varphi_1 + r_2\varphi_2] \right\}^2 \right\}^f \quad (4.4.3)$$

Por derivação da equação anterior resulta que a PGF das unidades \mathbf{X}_2 nas gerações seguintes é a seguinte:

$$\bar{F}_1^2(\varphi) = \left\{ 1 - p_a + p_a[(1 - r_2)\varphi_1 + r_2\varphi_2] \right\} \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a[(1 - r_2)\varphi_1 + r_2\varphi_2] \right\}^2 \right\}^{f-1} \quad (4.4.4)$$

O caso com mais interesse prático é a poliadição de um monómero monofuncional com outro de duas ligações duplas, sendo neste caso as suas PGF obtidas das equações anteriores fazendo a substituição $f = 2$.

$$\bar{F}_0^2(\varphi) = \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1 - r_2) \varphi_1 + r_2 \varphi_2 \right] \right\}^2 \right\}^2 \quad (4.4.5)$$

$$\bar{F}_1^2(\varphi) = \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1 - r_2) \varphi_1 + r_2 \varphi_2 \right] \right\} \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1 - r_2) \varphi_1 + r_2 \varphi_2 \right] \right\}^2 \right\} \quad (4.4.6)$$

A validação de todo o desenvolvimento anterior implica considerar que o sistema se encontre em equilíbrio químico, ou seja, as reacções químicas envolvidas no processo devem ser consideradas reversíveis. Na figura 4.4.1 estão representadas genericamente as etapas de iniciação e propagação, ambas consideradas como sendo reacções reversíveis, e cada qual com uma constante de equilíbrio distinta. A reacção de iniciação verifica-se entre uma ligação dupla dos monómeros por converter (A_2) e o iniciador (A_3). Nesta reacção, é formada uma ligação dupla activada (A_1) e uma ligação entre as moléculas do monómero e iniciador (V_1). A propagação ocorre quando uma ligação dupla dos monómeros por converter reage com uma ligação dupla activada, formando-se uma ligação entre duas moléculas de monómero (V) e uma ligação dupla activada.

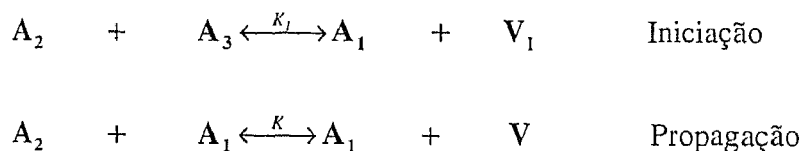


Figura 4.4.1 Representação genérica do equilíbrio químico das etapas de iniciação e propagação numa poliadição.

As relações de equilíbrio em conjunto com o balanço global às espécies químicas permite calcular as probabilidades de iniciação e propagação definidas anteriormente no cálculo das PGF. A conversão de ligações duplas é calculada tendo em conta o seu número inicial, ou seja:

$$p = \frac{A_{20} - A_2}{A_{20}} \quad (4.4.7)$$

A probabilidade de uma unidade de monómero estar ligada a qualquer outra unidade de monómero é dada por:

$$p_a = \frac{V}{V + V_i} \quad (4.4.8)$$

Em que V_i e V representam as concentrações de grupos de ligação entre monómero e iniciador e monómero com monómero, respectivamente. As concentrações molares dos diversos grupos são expressas em termos de p e p_a da seguinte forma:

$$A_2 = A_{20}(1 - p) \quad (4.4.9)$$

$$A_3 = A_{30} - A_{20}p(1 - p_a) \quad (4.4.10)$$

$$V_i = A_{20}p(1 - p_a) \quad (4.4.11)$$

$$A_1 = A_{20}p(1 - p_a) \quad (4.4.12)$$

$$V = A_{20}pp_a \quad (4.4.13)$$

Nas poliadições lineares (de um monómero monofuncional), as leis de acção das massas são usualmente expressas em termos das constantes de equilíbrio aparentes das reacções de iniciação e propagação, da seguinte forma:

$$K_i = \frac{R_i}{A_2 A_3} \quad (4.4.14)$$

$$K = \frac{R_{x+1}}{A_2 R_x} \quad (4.4.15)$$

Em que R_x representa a concentração molar de uma cadeia activada com grau de polimerização x . Estas definições podem ser generalizadas ao caso não linear em análise, através do estabelecimento das concentrações paralelas de grupos activos. A concentração da espécie R_i pode no caso não linear ser substituída por $X_1 p(1 - p_a)^2$, o que corresponde à concentração de monómero monofuncional ligado apenas ao iniciador. Note-se que para a formação desta espécie é necessário a ocorrência de ligação ao iniciador e ainda que a cadeia activada formada não propague, daí o coeficiente $(1 - p_a)^2$. Desta forma, a generalização de (4.4.14) ao caso não linear pode ser descrita por:

$$K_i = \frac{X_1 p(1 - p_a)^2}{X_1(1 - p)[A_{30} - A_{20}p(1 - p_a)]} = \frac{p(1 - p_a)^2}{(1 - p)[A_{30} - A_{20}p(1 - p_a)]} \quad (4.4.16)$$

Por outro lado, a generalização de (4.4.15) é feita atendendo à definição de probabilidade de propagação dada por (4.4.8), ou seja:

$$K = \frac{V/(V + V_I)}{A_2} = \frac{p_a}{A_{20}(1 - p)} \quad (4.4.17)$$

O sistema de duas equações algébricas definido por (4.4.16) e (4.4.17) permite determinar os valores de p e p_a no equilíbrio químico. Este sistema pode ser transformado na seguinte equação algébrica em termos de p :

$$p[1 - KA_{20}(1 - p)][1 + (K_i - K)A_{20}(1 - p)] - K_i A_{30}(1 - p) = 0 \quad (4.4.18)$$

4.4.2 Distribuição de graus de polimerização numa poliadição linear.

A análise da poliadição de um monómero com uma ligação dupla (caso linear) pode ser feita aplicando as expressões desenvolvidas anteriormente, fazendo para isso a fracção de monómero com múltiplas ligações duplas igual a zero. Passa a existir no sistema apenas uma unidade de monómero (\mathbf{X}) cujas PGF são dadas por:

$$\bar{F}_0(\varphi) = 1 - p + p(1 - p_a + p_a \varphi)^2 \quad (4.4.19)$$

$$\bar{F}_1(\varphi) = 1 - p_a + p_a \varphi \quad (4.4.20)$$

A transformada discreta da distribuição de graus de polimerização em peso é calculada utilizando as relações habituais da teoria dos processos ramificados (Gordon, 1962):

$$\bar{P}_w(\xi) = \xi \bar{F}_0(u) \quad (4.4.21)$$

$$u = \xi \bar{F}_1(u) \quad (4.4.22)$$

Da aplicação da equação (4.4.22) à função definida por (4.4.20) resulta a relação:

$$u = \frac{(1 - p_a)\xi}{1 - p_a \xi} \quad (4.4.23)$$

A substituição deste resultado em (4.4.21) e entrando em conta com (4.4.19) permite determinar a transformada discreta da distribuição de graus de polimerização:

$$\bar{P}_w(\xi) = (1 - p)\xi + \frac{p(1 - p_a)^2 \xi}{(1 - p_a \xi)^2} \quad (4.4.24)$$

A inversão da transformada anterior pode ser feita por exemplo através da sua expansão em série de Taylor, com o seguinte resultado:

$$P_w(x) = \begin{cases} 1 - p + p(1 - p_a)^2 & x = 1 \\ xp(1 - p_a)^2 p_a^{x-1} & x \geq 2 \end{cases} \quad (4.4.25)$$

Quer isto dizer que a teoria dos processos ramificados prevê a ocorrência numa poliadição linear de uma distribuição de graus de polimerização do tipo Schulz-Flory. Este facto contrasta com o tratamento irreversível destes sistemas no qual é prevista uma distribuição do tipo Poisson, como foi anteriormente demonstrado. Ou seja, nas poliadições, os tratamentos de equilíbrio químico e irreversível produzem resultados substancialmente diferentes, mesmo no caso linear.

4.4.3 Determinação da conversão crítica de gelificação.

O cálculo da conversão de gelificação do sistema para o caso não linear, é feito através da aplicação da condição clássica de gelificação. Neste caso essa condição é obtida de:

$$\begin{vmatrix} 1 - \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial \phi_1} \right)_1 & - \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial \phi_2} \right)_1 \\ - \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial \phi_1} \right)_1 & 1 - \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial \phi_2} \right)_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.4.26)$$

A derivação das equações das PGF anteriormente descritas pelas equações (4.4.2) e (4.4.6) produz os seguintes resultados:

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial \phi_1} \right)_1 = p_a(1 - r_2) \quad (4.4.27)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial \phi_2} \right)_1 = p_a r_2 \quad (4.4.28)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial \phi_1} \right)_1 = (1 + 2p)p_a(1 - r_2) \quad (4.4.29)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial \phi_2} \right)_1 = (1 + 2p)p_a r_2 \quad (4.4.30)$$

Substituindo estes resultados na condição (4.4.26) e resolvendo em ordem à conversão de ligações duplas, obtém-se a conversão crítica de gelificação:

$$p_c = \frac{1 - p_a}{2p_a r_2} \quad (4.4.31)$$

Este resultado é obviamente válido apenas quando o monómero multifuncional tem duas ligações duplas. Para monómeros com funcionalidade arbitrária, a conversão de gelificação pode ser obtida efectuando o mesmo tratamento mas derivando agora a equação (4.4.4). A conversão crítica de gelificação neste caso é dada por:

$$p_c = \frac{1 - p_a}{2(f - 1)p_a r_2} \quad (4.4.32)$$

Na figura 4.4.2 estão comparadas as conversões de gelificação, previstas pelo modelo de equilíbrio e modelo irreversível, numa poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional e iniciação instantânea. Como se pode observar não existe equivalência entre os dois tratamentos, sendo a diferença entre as duas previsões bastante assinalável, principalmente para baixas percentagens molares iniciais de monómero bifuncional.

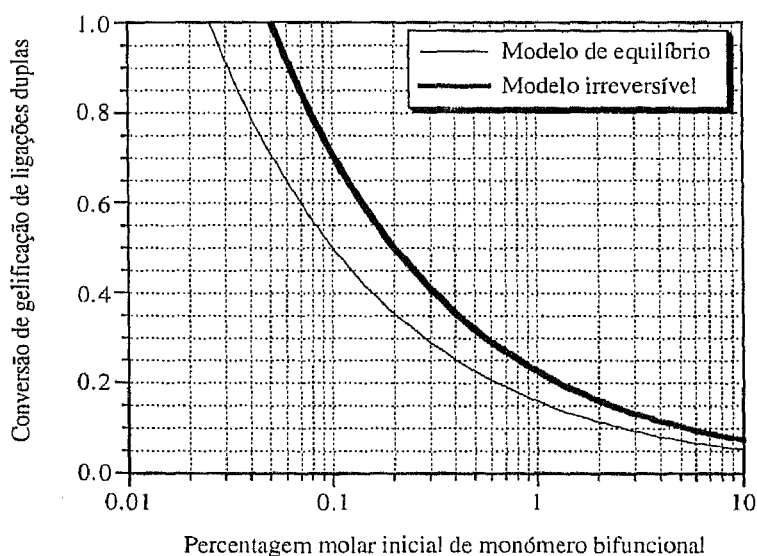


Figura 4.4.2 Conversão de ligações duplas de gelificação em função da percentagem molar inicial de monómero bifuncional na sua poliadição com um monómero monofuncional. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Comparação entre as previsões do modelo de equilíbrio e modelo irreversível.

4.4.4 Distribuição de graus de polimerização no caso não linear.

A obtenção da distribuição de graus de polimerização no caso não linear é feita por aplicação das relações clássicas entre as PGF e as respectivas distribuições, estendidas agora ao caso duas unidades repetitivas, ou seja:

$$\bar{P}_{w_1}(\xi_1, \xi_2) = \xi_1 \bar{F}_0^1(u_1, u_2) \quad (4.4.33)$$

$$\bar{P}_{w_2}(\xi_1, \xi_2) = \xi_2 \bar{F}_0^2(u_1, u_2) \quad (4.4.34)$$

$$u_1 = \xi_1 \bar{F}_1^1(u_1, u_2) \quad (4.4.35)$$

$$u_2 = \xi_2 \bar{F}_1^2(u_1, u_2) \quad (4.4.36)$$

O primeiro passo é a resolução do sistema de equações formado por (4.4.35) e (4.4.36) de modo a obter u_1 e u_2 , o que no caso $f = 2$ corresponde a resolver:

$$u_1 = \xi_1 \left\{ 1 - p_a + p_a [(1 - r_2)u_1 + r_2 u_2] \right\} \quad (4.4.37)$$

$$u_2 = \xi_2 \left\{ 1 - p_a + p_a [(1 - r_2)u_1 + r_2 u_2] \right\} \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a [(1 - r_2)u_1 + r_2 u_2] \right\}^2 \right\} \quad (4.4.38)$$

A manipulação algébrica do sistema anterior permite reduzir a resolução deste sistema ao cálculo as raízes do seguinte polinómio de terceiro grau em u_1 :

$$pp_a r_2 \xi_2 u_1^3 + \xi_1^2 [p_a (1 - r_2) \xi_1 + (1 - p) p_a r_2 \xi_2 - 1] u_1 + (1 - p_a) \xi_1^3 = 0 \quad (4.4.39)$$

Sendo depois u_2 encontrado através da relação linear:

$$p_a r_2 \xi_1 u_2 = (1 - p_a (1 - r_2) \xi_1) u_1 - (1 - p_a) \xi_1 \quad (4.4.40)$$

Recorrendo à expansão de Lagrange para a função inversa é possível demonstrar que a distribuição de graus de polimerização prevista pela teoria dos processos ramificados para esta poliadição é do tipo Stockmayer. Mais uma vez, esta facto contrasta com a distribuição multimodal do tipo Poisson, anteriormente obtida pelo modelo irreversível.

4.4.5 Massas moleculares médias e fracção de material solúvel.

O primeiro passo no cálculo das propriedades médias do polímero é a obtenção das probabilidades de extinção do sistema. Antes da gelificação essas probabilidades são unitárias e

depois da gelificação são encontradas através da resolução do seguinte sistema de equações algébricas:

$$u_1 = \bar{F}_1^1(u_1, u_2) \quad (4.4.41)$$

$$u_2 = \bar{F}_1^2(u_1, u_2) \quad (4.4.42)$$

No fundo, trata-se da resolução do sistema de equações formado por (4.4.35) e (4.4.36) com $\xi_1 = \xi_2 = 1$ e portanto é equivalente a encontrar as raízes do seguinte polinómio:

$$pp_ar_2u_1^3 - [pp_ar_2 + (1 - p_a)]u_1 + (1 - p_a) = 0 \quad (4.4.43)$$

Seguido da substituição em:

$$p_ar_2u_2 = [1 - p_a(1 - r_2)]u_1 - (1 - p_a) \quad (4.4.44)$$

Como já foi referido, a solução trivial $u_1 = u_2 = 1$ é válida antes da gelificação, podendo este facto ser aproveitado para factorizar o polinómio (4.4.43) e calcular a solução válida para o estado de pós gelificação:

$$u_1 = \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1 - p_a}{pp_ar_2}} - \frac{1}{2} \quad (4.4.45)$$

$$u_2 = \left(1 + \frac{1 - p_a}{p_ar_2}\right) \left(\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1 - p_a}{pp_ar_2}} - \frac{1}{2}\right) - \frac{1 - p_a}{p_ar_2} \quad (4.4.46)$$

Na figura (4.4.3) podem encontra-se representadas as probabilidades de extinção em função da conversão de ligações duplas no equilíbrio para a poliadição de um monómero simples com outro bifuncional em diferentes percentagens molares iniciais. Note-se que neste caso as probabilidades de extinção representam a probabilidade de uma ligação que sai de uma unidade de monómero ter continuação finita.

A obtenção da fracção de material solúvel deriva directamente do cálculo das probabilidades de extinção pois a fracção de cada tipo de monómero pertencente ao sol é dada respectivamente por:

$$w_{S_1} = \bar{P}_{w_1}(1, 1) = \bar{F}_0^1(u_1, u_2) \quad (4.4.47)$$

$$w_{S_2} = \bar{P}_{w_2}(1, 1) = \bar{F}_0^2(u_1, u_2) \quad (4.4.48)$$

Obviamente que a solução trivial válida antes da gelificação é a fracção unitária de unidades de monómero pertencentes de sol, sendo depois da gelificação, a solução dada por substituição de (4.4.45) e (4.4.46) nas equações anteriores. Concretizando para as PGF anteriormente escritas fica:

$$w_{s_1} = 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1 - r_2)u_1 + r_2 u_2 \right] \right\}^2 \quad (4.4.49)$$

$$w_{s_2} = \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1 - r_2)u_1 + r_2 u_2 \right] \right\}^2 \right\}^2 \quad (4.4.50)$$

Para obter a fracção mássica de sol é necessário somar as concentrações mássicas dos vários monómeros multiplicada pela respectiva fracção pertencente ao sol, sendo portanto neste caso:

$$w_s = w_{s_1} M_{x_1} X_1 + w_{s_2} M_{x_2} X_2 \quad (4.4.51)$$

Para obter o grau de polimerização médio em peso em relação a cada tipo de unidade de monómero, é necessário derivar as funções geradoras dos momentos em relação aos seus parâmetros por passagem das funções vectoriais à função escalar através das fracções mássicas de cada unidade no sistema (Gordon, 1962). Por ser importante na interpretação da condição de gelificação do sistema e no cálculo das suas propriedades no estado de pós-gelificação, são de seguida apresentados os passos fundamentais desta formulação matemática. O grau de polimerização médio em peso da unidade \mathbf{X}_1 é obtido de:

$$\bar{x}_{w_1} = \left(\frac{\partial \bar{P}_w(\bar{P}_{w_1}, \bar{P}_{w_2})}{\partial \xi_1} \right)_1 = w_{x_1} \left(\frac{\partial \bar{P}_{w_1}}{\partial \xi_1} \right)_1 + w_{x_2} \left(\frac{\partial \bar{P}_{w_2}}{\partial \xi_1} \right)_1 \quad (4.4.52)$$

Da mesma forma, para a unidade \mathbf{X}_2 :

$$\bar{x}_{w_2} = \left(\frac{\partial \bar{P}_w(\bar{P}_{w_1}, \bar{P}_{w_2})}{\partial \xi_2} \right)_1 = w_{x_1} \left(\frac{\partial \bar{P}_{w_1}}{\partial \xi_2} \right)_1 + w_{x_2} \left(\frac{\partial \bar{P}_{w_2}}{\partial \xi_2} \right)_1 \quad (4.4.53)$$

A obtenção das derivadas anteriores exige a aplicação da regra da derivação em cadeia a cada uma das funções geradoras dos momentos seguida da sua avaliação no vector unitário $\xi = (\xi_1, \xi_2) = (1, 1) = \mathbf{1}_{N_x}$. Desta forma, a derivação da equação (4.4.33) resulta em:

$$\left(\frac{\partial \bar{P}_{w_1}}{\partial \xi_1} \right) = \bar{F}_0^1(u_1, u_2) + \xi_1 \left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_1} \right) \left(\frac{\partial \bar{F}_0^1}{\partial u_1} \right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_1} \right) \left(\frac{\partial \bar{F}_0^1}{\partial u_2} \right) \right] \quad (4.4.54)$$

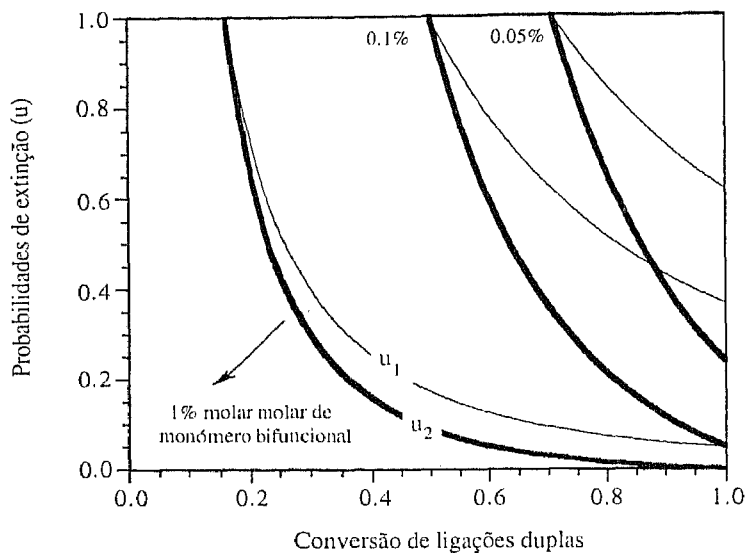


Figura 4.4.3 Probabilidades de extinção em função da conversão de ligações duplas na poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional. Diferentes percentagens molares de monómero bifuncional, iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Previsões do modelo de equilíbrio.

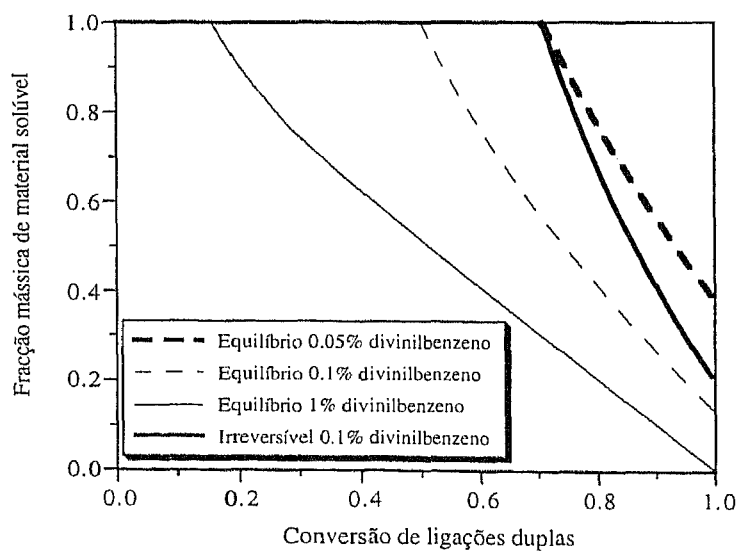


Figura 4.4.4 Fração mássica de material solúvel em função da conversão de ligações duplas na poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional. Diferentes percentagens molares de monómero bifuncional, iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas.

Derivando as equações (4.4.35) e (4.4.36) em ordem a ξ_1 obtém-se:

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_1}\right) = \bar{F}_1^1(u_1, u_2) + \xi_1 \left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_1}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_1}\right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_1}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_2}\right) \right] \quad (4.4.55)$$

$$\left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_1}\right) = \xi_2 \left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_1}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_1}\right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_1}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_2}\right) \right] \quad (4.4.56)$$

As duas equações anteriores formam um sistema de equações que permitem calcular as derivadas $\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_1}\right)$ e $\left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_1}\right)$:

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_1}\right) = \frac{\bar{F}_1^1(u_1, u_2) \left[1 - \xi_2 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_2}\right) \right]}{\left[1 - \xi_1 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_1}\right) \right] \left[1 - \xi_2 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_2}\right) \right] - \xi_1 \xi_2 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_1}\right)} \quad (4.4.57)$$

$$\left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_1}\right) = \frac{\xi_2 \bar{F}_1^1(u_1, u_2) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_1}\right)}{\left[1 - \xi_1 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_1}\right) \right] \left[1 - \xi_2 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_2}\right) \right] - \xi_1 \xi_2 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_1}\right)} \quad (4.4.58)$$

Da derivação da equação (4.4.34) em ordem a ξ_2 obtém-se $\left(\frac{\partial \bar{P}_{w_2}}{\partial \xi_2}\right)$ de uma forma perfeitamente análoga:

$$\left(\frac{\partial \bar{P}_{w_2}}{\partial \xi_2}\right) = \bar{F}_0^2(u_1, u_2) + \xi_2 \left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_0^2}{\partial u_1}\right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_0^2}{\partial u_2}\right) \right] \quad (4.4.59)$$

Sendo:

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_2}\right) = \xi_1 \left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_1}\right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_2}\right) \right] \quad (4.4.60)$$

$$\left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_2}\right) = \bar{F}_1^2(u_1, u_2) + \xi_2 \left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_1}\right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_2}\right) \right] \quad (4.4.61)$$

A resolução do sistema de equações anterior resulta em:

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_2}\right) = \frac{\xi_1 \bar{F}_1^2(u_1, u_2) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_2}\right)}{\left[1 - \xi_1 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_1}\right)\right] \left[1 - \xi_2 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_2}\right)\right] - \xi_1 \xi_2 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_1}\right)} \quad (4.4.62)$$

$$\left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_2}\right) = \frac{\bar{F}_1^2(u_1, u_2) \left[1 - \xi_1 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_1}\right)\right]}{\left[1 - \xi_1 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_1}\right)\right] \left[1 - \xi_2 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_2}\right)\right] - \xi_1 \xi_2 \left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_1}\right)} \quad (4.4.63)$$

As derivadas cruzadas para as funções geradoras dos momentos são calculadas de uma forma análoga:

$$\left(\frac{\partial \bar{P}_{w_2}}{\partial \xi_1}\right) = \xi_2 \left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_1}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_0^2}{\partial u_1}\right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_1}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_0^2}{\partial u_2}\right) \right] \quad (4.4.64)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{P}_{w_1}}{\partial \xi_2}\right) = \xi_1 \left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial \xi_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_0^1}{\partial u_1}\right) + \left(\frac{\partial u_2}{\partial \xi_2}\right) \left(\frac{\partial \bar{F}_0^1}{\partial u_2}\right) \right] \quad (4.4.65)$$

Os valores das derivadas do vector \mathbf{u} em relação ao vector de parâmetros ξ foram já tornados disponíveis pelas equações (4.4.57), (4.4.58), (4.4.62) e (4.4.63). A avaliação de todas as derivadas anteriores no vector unitário pode ser feita reaproveitando algumas derivações feitas anteriormente. Deve no entanto ter-se em atenção que se pretende calcular derivadas sobre o vector $\xi = \mathbf{1}_{N_x}$ e não necessariamente em $\mathbf{u} = (u_1, u_2) = (1, 1) = \mathbf{1}$. Isto porque é necessário distinguir a solução válida antes da gelificação daquela a usar no estado de pós gelificação. No caso concreto em análise, as derivadas essenciais das PGF são dadas por:

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_1}\right)_1 = p_a(1 - r_2) \quad (4.4.66)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1^1}{\partial u_2}\right)_1 = p_a r_2 \quad (4.4.67)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_1}\right)_1 = p_a(1 - r_2) \left\{ 1 - p + 3p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1 - r_2)u_1 + r_2 u_2 \right] \right\}^2 \right\} \quad (4.4.68)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_1^2}{\partial u_2}\right)_1 = p_a r_2 \left\{ 1 - p + 3p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1 - r_2)u_1 + r_2 u_2 \right] \right\}^2 \right\} \quad (4.4.69)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_0^1}{\partial u_1}\right)_1 = 2pp_a(1-r_2)\{1-p_a+p_a[(1-r_2)u_1+r_2u_2]\} \quad (4.4.70)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_0^1}{\partial u_2}\right)_1 = 2pp_ar_2\{1-p_a+p_a[(1-r_2)u_1+r_2u_2]\} \quad (4.4.71)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{F}_0^2}{\partial u_1}\right) &= 4pp_a(1-r_2)\{1-p_a+p_a[(1-r_2)u_1+r_2u_2]\} \\ &\quad \left\{1-p+p\{1-p_a+p_a[(1-r_2)u_1+r_2u_2]\}^2\right\} \end{aligned} \quad (4.4.72)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{F}_0^2}{\partial u_2}\right) &= 4pp_ar_2\{1-p_a+p_a[(1-r_2)u_1+r_2u_2]\} \\ &\quad \left\{1-p+p\{1-p_a+p_a[(1-r_2)u_1+r_2u_2]\}^2\right\} \end{aligned} \quad (4.4.73)$$

O uso destas derivadas em conjunto com as funções descritas pelas equações (4.4.1) e (4.4.5) permite fazer as substituições necessárias nas equações (4.4.52) e (4.4.53) de modo a obter o grau de polimerização médio em peso para cada tipo de unidade de monómero. Antes da gelificação, a substituição nas equações anteriores da solução trivial $\mathbf{u} = \mathbf{1}$ simplifica bastante os cálculos. Depois da gelificação é válida a solução $\mathbf{u} = (u_1, u_2)$ com as probabilidades de extinção dadas pelas equações (4.4.45) e (4.4.46) deduzidas anteriormente.

A massa molecular média em peso do sistema pode agora ser calculada facilmente dado que se resume à soma dos produtos da massa molecular de cada unidade pelo respectivo grau de polimerização médio em peso:

$$\bar{M}_w = M_{x_1} \left[\left(\frac{\partial \bar{P}_{w_1}}{\partial \xi_1} \right)_1 w_{x_1} + \left(\frac{\partial \bar{P}_{w_2}}{\partial \xi_1} \right)_1 w_{x_2} \right] + M_{x_2} \left[\left(\frac{\partial \bar{P}_{w_1}}{\partial \xi_2} \right)_1 w_{x_1} + \left(\frac{\partial \bar{P}_{w_2}}{\partial \xi_2} \right)_1 w_{x_2} \right] \quad (4.4.74)$$

Este tipo de cálculos podem também ser formulados na forma matricial. A condição de gelificação (4.4.26) resulta precisamente da anulação dos determinantes dos sistemas de equações anteriormente resolvidos para obtenção das equações (4.4.57), (4.4.58), (4.4.62) e (4.4.63), como se pode confirmar da observação dos seus denominadores. No ponto de gelificação existe uma solução dupla para o sistema e os graus de polimerização médios em peso são infinitos, tal como a massa molecular média em peso.

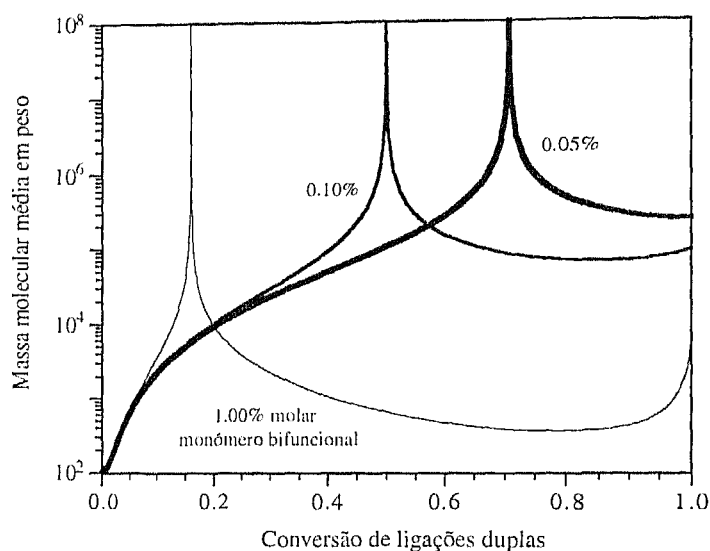


Figura 4.4.5 Massa molecular média em peso em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com diferentes percentagens molares iniciais de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Previsões do modelo de equilíbrio.

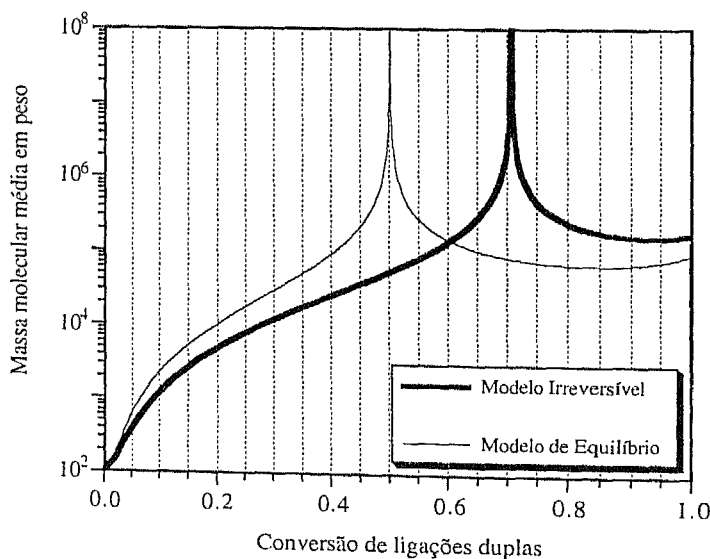


Figura 4.4.6 Massa molecular média em peso em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Comparação entre as previsões do modelo de equilíbrio e modelo irreversível.

Na figura (4.4.5) encontra-se representada a massa molecular média em peso em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com divinilbenzeno, para sistemas com diferentes composições iniciais, calculada considerando o modelo de equilíbrio com iniciação instantânea. Na figura (4.4.6) é feita a comparação da massa molecular média em peso prevista pelo modelo de equilíbrio e modelo irreversível na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Mais uma vez, verifica-se que existe uma grande diferença entre os dois tratamentos não só na conversão de gelificação prevista mas também na evolução da massa molecular média ao longo da reacção.

4.4.6 Propriedades elásticas do gel.

Da análise do número e tipo de ligações que podem sair de cada unidade, resulta que a unidade com uma ligação dupla (monómero monofuncional) nunca poderá funcionar como uma junção elasticamente activa porque a partir dela podem sair no máximo duas ligações para outras unidades. Já uma unidade com mais do que uma ligação dupla poderá eventualmente funcionar como uma EANJ porque desta podem partir três ou mais ligações com continuação infinita (no caso de uma unidade com duas ligações duplas podem ser no máximo quatro). Na figura (4.4.7) está representada esquematicamente uma situação típica, em que uma unidade de divinilbenzeno está ligada a quatro outras unidades de monómero (que podem ser do tipo monofuncionais ou bifuncionais), as quais podem ter uma continuação finita ou infinita.

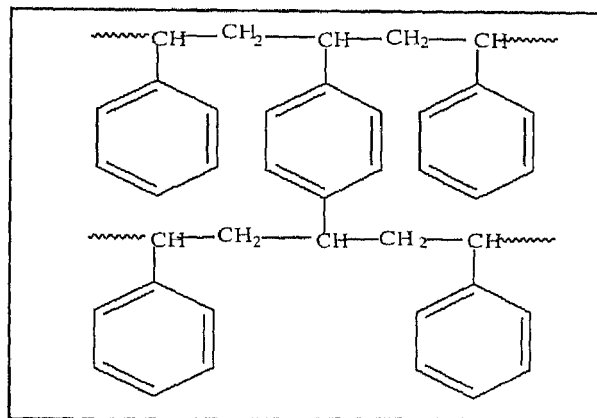


Figura 4.4.7 Unidade de divinilbenzeno ligada a quatro outras unidades de monómero na formação de uma rede reticulada numa poliadição não linear.

Na figura (4.4.8) estão analisadas algumas das diversas possibilidades quanto ao número e tipo de ligações que cada unidade pode efectuar, sendo claro porque é que uma unidade monofuncional nunca poderá funcionar como uma EANJ. Das unidades bifuncionais representaram-se aquelas que estão ligadas a mais quatro unidades porque se trata do caso limite embora obviamente existam também unidades deste tipo com um número inferior de ligações.

As probabilidades de extinção calculadas anteriormente (equações (4.4.45) e (4.4.46)) representam as probabilidades de uma ligação que sai de uma unidade de monómero ter continuação finita. Essa unidade constitui uma EANJ quando apresenta pelo menos três ligações infinitas. Assim, se uma determinada unidade constituir a raiz de uma árvore, e analisarmos o número e tipo ligações que dela saem podemos determinar se se trata de uma EANJ. Para fazer esta análise, basta conhecer a função geradora de probabilidades de cada unidade na geração zero em relação ao número de ligações infinitas que dela partem. Como habitualmente é conveniente fazer a seguinte mudança de variável:

$$\varphi_1 = u_1 + (1 - u_1)\zeta \quad (4.4.75)$$

$$\varphi_2 = u_2 + (1 - u_2)\zeta \quad (4.4.76)$$

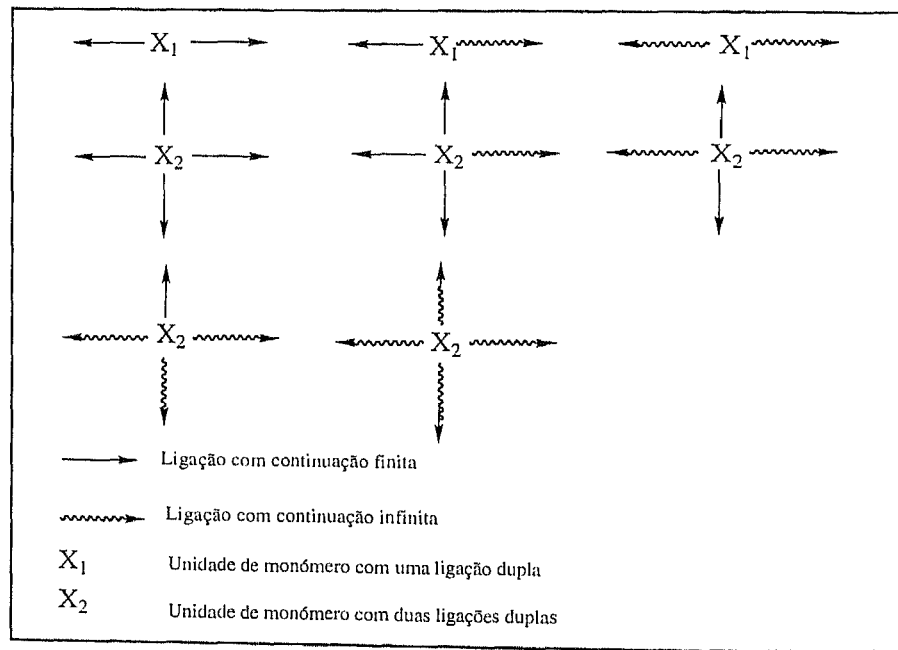


Figura 4.4.8 Número e tipo de ligações de algumas possibilidades na poliadição de um monómero com uma ligação dupla com outro de duas ligações duplas.

O parâmetro ζ está associado ao número de cadeias infinitas que partem de cada unidade. Da substituição nas PGF originais destas novas variáveis resulta nas PGF do número de cadeias infinitas que partem de cada unidade de monómero:

$$\bar{T}_1(\zeta) = X_1 \bar{F}_0^1[u_1 + (1 - u_1)\zeta, u_2 + (1 - u_2)\zeta] \quad (4.4.77)$$

$$\bar{T}_2(\zeta) = X_2 \bar{F}_0^2[u_1 + (1 - u_1)\zeta, u_2 + (1 - u_2)\zeta] \quad (4.4.78)$$

Entrando em conta com as funções geradoras de probabilidades definidas por (4.4.1) e (4.4.5), obtém-se:

$$\bar{T}_1(\zeta) = \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a \left\{ (1 - r_2) [u_1 + (1 - u_1) \zeta] + r_2 [u_2 + (1 - u_2) \zeta] \right\} \right\} \right\}^2 X_1 \quad (4.4.79)$$

$$\bar{T}_2(\zeta) = \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a \left\{ (1 - r_2) [u_1 + (1 - u_1) \zeta] + r_2 [u_2 + (1 - u_2) \zeta] \right\} \right\} \right\}^2 X_2 \quad (4.4.80)$$

A derivação das expressões anteriores permite o cálculo das propriedades elásticas do gel uma vez que neste caso se verificam as seguintes igualdades:

$$\begin{aligned} \mu_e = & \left\{ \bar{T}_1(1) - \bar{T}_1(0) - \left(\frac{\partial \bar{T}_1}{\partial \zeta} \right)_0 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \bar{T}_1}{\partial \zeta^2} \right)_0 \right\} + \\ & \left\{ \bar{T}_2(1) - \bar{T}_2(0) - \left(\frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \zeta} \right)_0 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \bar{T}_2}{\partial \zeta^2} \right)_0 \right\} \end{aligned} \quad (4.4.81)$$

$$\nu_e = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \bar{T}_1}{\partial \zeta} \right)_1 - \left(\frac{\partial \bar{T}_1}{\partial \zeta} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 \bar{T}_1}{\partial \zeta^2} \right)_0 \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \zeta} \right)_1 - \left(\frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \zeta} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 \bar{T}_2}{\partial \zeta^2} \right)_0 \right\} \quad (4.4.82)$$

$$w_p + w_s = \left\{ \bar{T}_1(0) + \left(\frac{\partial \bar{T}_1}{\partial \zeta} \right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \bar{T}_1}{\partial \zeta^2} \right)_0 \right\} M_{x_1} + \left\{ \bar{T}_2(0) + \left(\frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \zeta} \right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \bar{T}_2}{\partial \zeta^2} \right)_0 \right\} M_{x_2} \quad (4.4.83)$$

$$\sqrt{T_e^*} = 1 - \left\{ \bar{T}_1(0) + \left(\frac{\partial \bar{T}_1}{\partial \zeta} \right)_0 \right\} M_{x_1} - \left\{ \bar{T}_2(0) + \left(\frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \zeta} \right)_0 \right\} M_{x_2} \quad (4.4.84)$$

A aplicação das equações anteriores resume-se agora ao cálculo das derivadas necessárias, o que poderá ser feito aproveitando alguns resultados anteriores. Fazendo as mudanças de variáveis apropriadas e aplicando a regra da derivação resultam as relações:

$$\left(\frac{\partial \bar{T}_1}{\partial \zeta} \right)_0 = 2pp_a \left\{ 1 - p_a + p_a [(1 - r_2)u_1 + r_2u_2] \right\} [(1 - r_2)(1 - u_1) + r_2(1 - u_2)] X_1 \quad (4.4.85)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{T}_1}{\partial \zeta^2} \right)_0 = 2pp_a^2 [(1 - r_2)(1 - u_1) + r_2(1 - u_2)]^2 X_1 \quad (4.4.86)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \zeta} \right)_0 = 4pp_a \left\{ 1 - p_a + p_a [(1 - r_2)u_1 + r_2u_2] \right\} \quad (4.4.87)$$

$$\left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a [(1 - r_2)u_1 + r_2u_2] \right\} \right\}^2 [(1 - r_2)(1 - u_1) + r_2(1 - u_2)] X_2$$

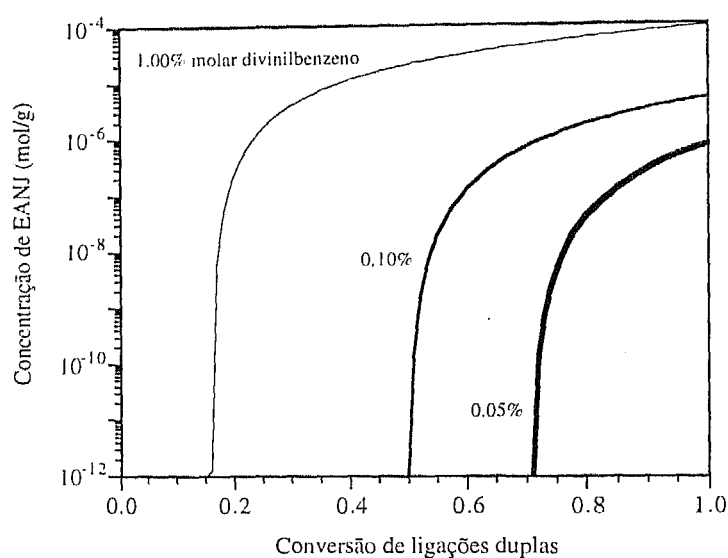


Figura 4.4.9 Concentração de junções elasticamente activas em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com diferentes percentagens molares iniciais de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r=1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Previsões do modelo de equilíbrio.

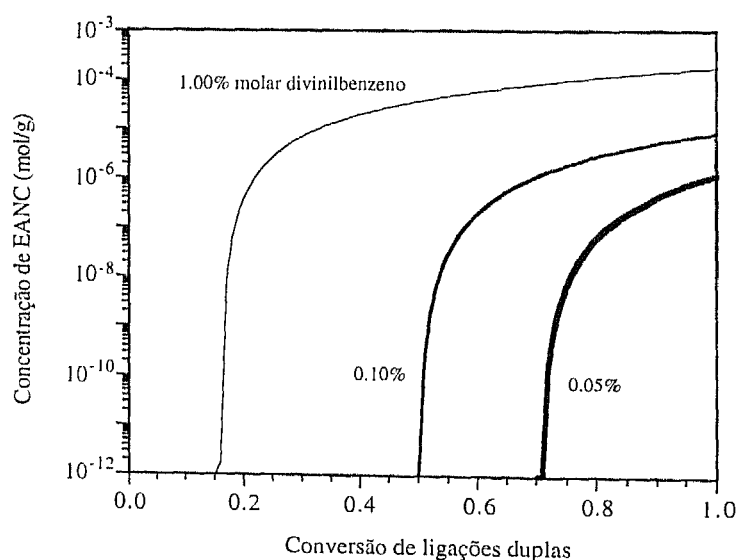


Figura 4.4.10 Concentração de cadeias elasticamente activas em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com diferentes percentagens molares iniciais de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r=1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Previsões do modelo de equilíbrio.

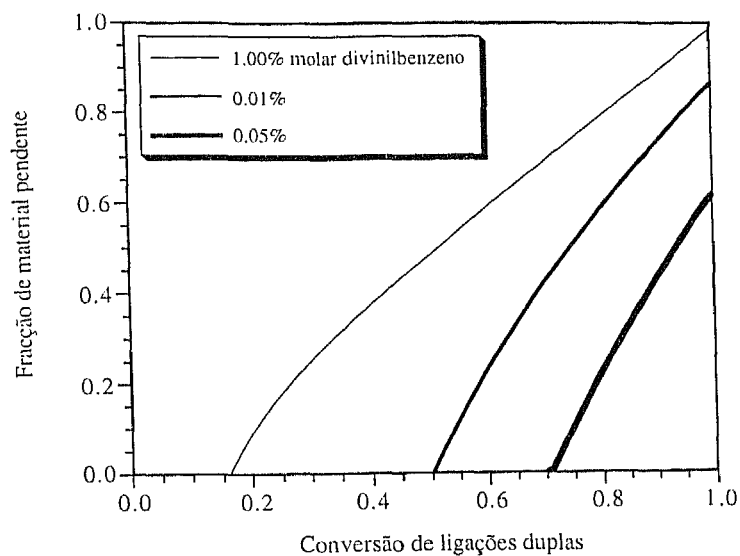


Figura 4.4.11 Fracção de material pendente em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com diferentes percentagens molares iniciais de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Previsões do modelo de equilíbrio.

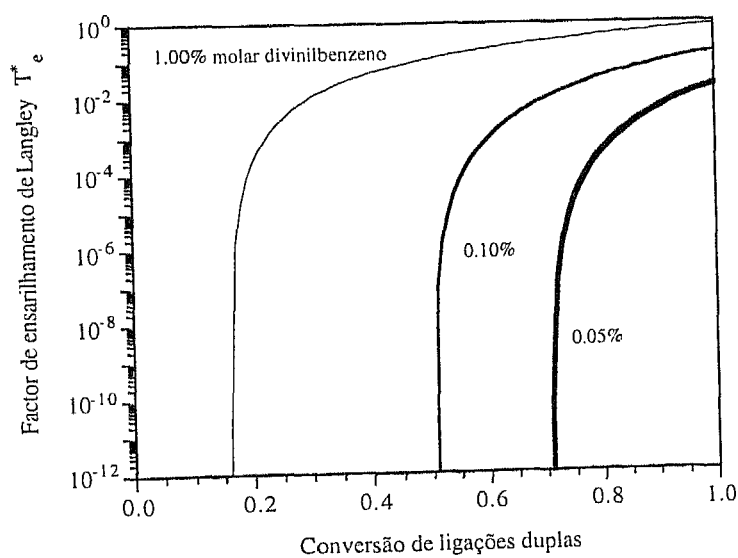


Figura 4.4.12 Factor de ensarilhamento de Langley em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com diferentes percentagens molares iniciais de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Previsões do modelo de equilíbrio.

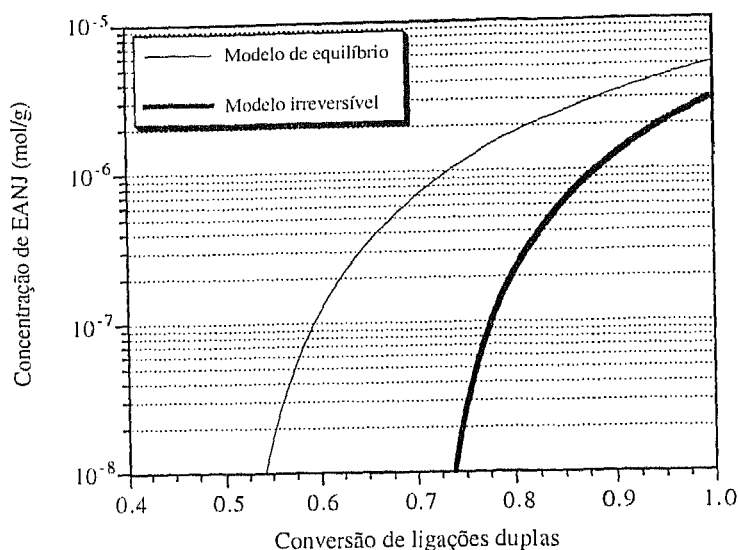


Figura 4.4.13 Concentração de junções elasticamente activas em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Comparação entre as previsões do modelo de equilíbrio e modelo irreversível.

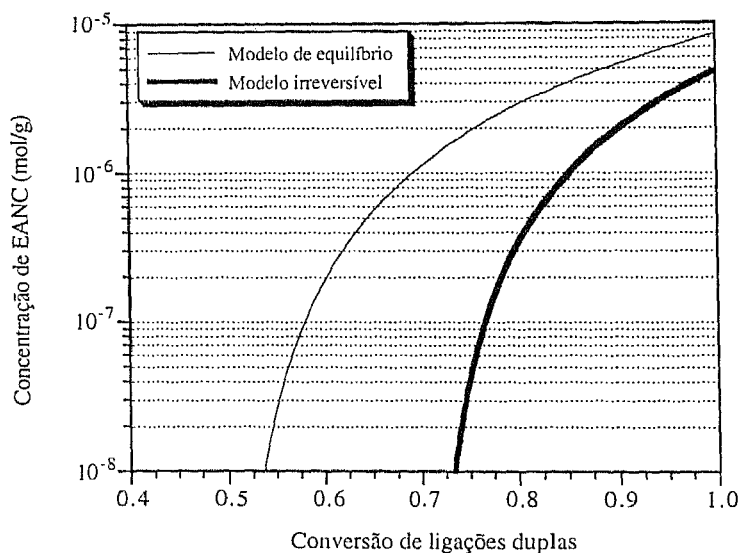


Figura 4.4.14 Concentração de cadeias elasticamente activas em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Comparação entre as previsões do modelo de equilíbrio e modelo irreversível.

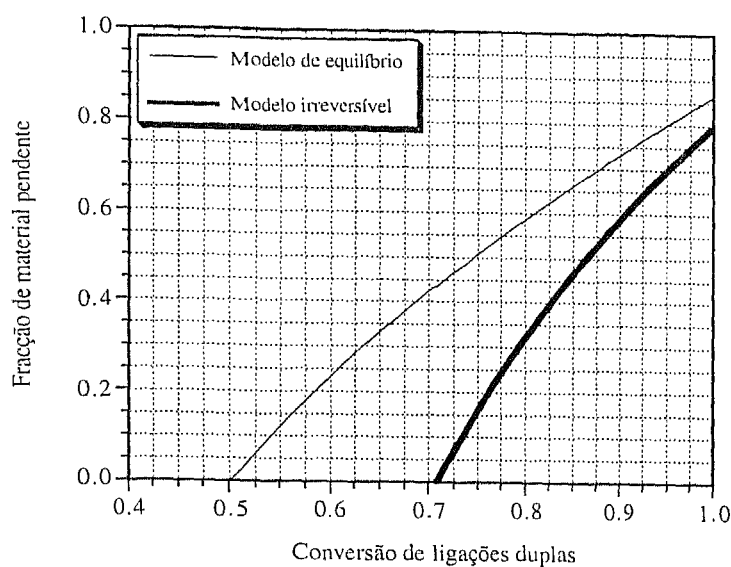


Figura 4.4.15 Fracção de material pendente em função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Comparação entre as previsões do modelo de equilíbrio e modelo irreversível.

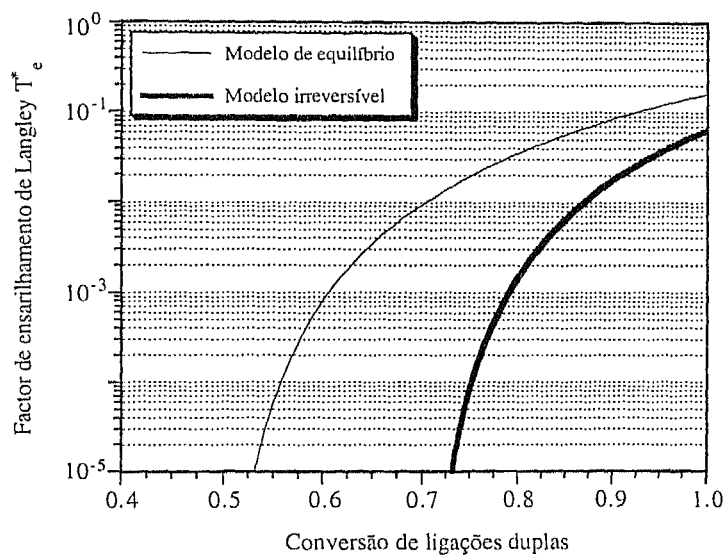


Figura 4.4.16 Factor de ensarilhamento de Langley função da conversão de ligações duplas na poliadição de estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno. Iniciação instantânea com $r = 1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Comparação entre as previsões do modelo de equilíbrio e modelo irreversível.

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{T}_2}{\partial \zeta^2}\right)_0 = 4pp_a^2 \left\{ 1 - p + 3p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1-r_2)u_1 + r_2u_2 \right] \right\}^2 \right\} \left[(1-r_2)(1-u_1) + r_2(1-u_2) \right]^2 X_2 \quad (4.4.88)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{T}_1}{\partial \zeta}\right)_1 = 2pp_a \left[(1-r_2)(1-u_1) + r_2(1-u_2) \right] X_1 \quad (4.4.89)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \zeta}\right)_1 = 4pp_a \left[(1-r_2)(1-u_1) + r_2(1-u_2) \right] X_2 \quad (4.4.90)$$

$$\bar{T}_1(0) = \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1-r_2)u_1 + r_2u_2 \right] \right\}^2 \right\} X_1 \quad (4.4.91)$$

$$\bar{T}_2(0) = \left\{ 1 - p + p \left\{ 1 - p_a + p_a \left[(1-r_2)u_1 + r_2u_2 \right] \right\}^2 \right\}^2 X_2 \quad (4.4.92)$$

Nas figuras 4.4.9, 4.4.10, 4.4.11 e 4.4.12 representam-se respectivamente a concentração de junções elasticamente activas, cadeias elasticamente activas, fracção de material pendente e factor de ensarilhamento de Langley em função da conversão de ligações duplas. Mais uma vez foi escolhido como representativa a poliadição do estireno com diferentes percentagens molares de divinilbenzeno para iniciação instantânea, $r=1000$ e igual reactividade de todas as ligações duplas. Os resultados representados nessas figuras foram obtidos através do tratamento anteriormente apresentado relativamente ao modelo de equilíbrio.

Nas figuras 4.4.13, 4.4.14, 4.4.15 e 4.4.16 são comparadas as previsões do modelo de equilíbrio com as do modelo irreversível para as propriedades elásticas de um polímero obtido da poliadição do estireno com 0.1% molar de divinilbenzeno, nas mesmas condições anteriormente consideradas. Como se pode observar nessas figuras, também para as propriedades elásticas não se verifica a equivalência entre os dois tratamentos, podendo encontrar-se diferenças assinaláveis.

4.5 RESUMO E CONCLUSÕES GERAIS

Neste capítulo foi feita a aplicação do método estequiométrico à análise das poliadições não lineares. Nomeadamente, foram tratadas as poliadições vivas (ausência de reacções de terminação) de monómeros multifuncionais. Foi determinado que nestas condições, da poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional, resulta um polímero com uma distribuição de graus de polimerização multimodal. Este resultado foi também recentemente estabelecido por Tobita (1994) através da simulação pelo método de Monte Carlo. Como é referido no trabalho de Tobita, neste tipo de polímeros a obtenção da distribuição é de grande

importância porque os momentos por si só são insuficientes para caracterizar distribuições multimodais. O acesso experimental a este tipo de distribuições deve ser complicado devido à coexistência de uma série de isómeros o que dificulta a sua determinação através de GPC.

Uma das vantagens do uso do método estequiométrico é a relativa facilidade com que se podem considerar novos mecanismos num esquema cinético de uma dada polimerização. Desta forma, ao caso considerado inicialmente de iniciação instantânea e igual reactividade de todas as ligações duplas foram adicionados mecanismos de iniciação não instantânea, efeitos de substituição nas ligações duplas e reacções de transferência de cadeia. Foi demonstrado que para iniciação suficientemente lenta a distribuição de graus de polimerização pode ser completamente modificada. Os efeitos de substituição são importantes porque têm grande influência na estrutura ramificada do polímero obtido, nomeadamente na conversão de gelificação.

Neste tipo de poliadições, o estudo das reacções de transferência está experimentalmente pouco desenvolvido. De qualquer forma foi demonstrada a sua influência, sob um ponto de vista qualitativo. A introdução destes mecanismos serviu como base aos desenvolvimentos feitos na formulação do método estequiométrico. Quando numa polimerização ocorrem múltiplas reacções de transferência, é vantajosa uma descrição matematicamente mais pormenorizada do sistema. Este facto será tratado com grande profundidade no quinto capítulo, aquando do estudo das polimerizações radiculares.

O método estequiométrico permite fazer também a previsão das propriedades elásticas do gel, facto bastante relevante, dado que classicamente este tipo de resultados está disponível apenas através da teoria de equilíbrio. Foram apresentadas comparações entre as previsões do modelo de equilíbrio (teoria os processos ramificados) e o modelo cinético (método estequiométrico), tendo sido determinado que existem diferenças significativas entre os dois tratamentos. Não só no que diz respeito às propriedades elásticas do gel, mas também, na conversão de gelificação, distribuições de graus de polimerização e massas moleculares médias. As previsões cinéticas são válidas para a maior parte das poliadições enquanto que as referentes ao modelo de equilíbrio se aplicam apenas a sistemas sob controlo termodinâmico, particular de polímeros com baixa temperatura tecto.

A análise destes sistemas permitiu também identificar a possibilidade de existência complicações no tratamento numérico das equações diferenciais ordinárias associadas a certos problemas. A instabilidade numérica na integração (não identificada nas policondensações) pode verificar-se nestes sistemas devido à propagação incontrolável de erros numéricos, ou seja, devido à ocorrência de sistemas de equações diferenciais com elevados valores próprios e

de parte real positiva. Este problema pode ser ultrapassado adoptando uma técnica de disparo múltiplo na integração do sistema. No entanto, e devido à complexidade do algoritmo envolvido, não foi ainda possível fazer a sua implementação geral. Futuros desenvolvimentos do método estequiométrico devem passar por esta abordagem.

4.6 LISTA DE SÍMBOLOS

\mathbf{a}	Vector do número de grupos terminais.
A_i	Concentração molar de grupos reactivos A_i .
a_i	Número de grupos reactivos do tipo A_i .
C_e	Reactividade de troca de hidreto relativamente à propagação.
C_i	Razão entre as constantes cinéticas de iniciação e propagação numa poliadição com igual reactividade das ligações duplas ($C_i = k_i/k_p$).
C_i^*	Reactividade de iniciação das ligações duplas internas relativamente às restantes ligações duplas.
C_M	Constante de transferência ao monómero.
C_p^*	Reactividade das ligações duplas internas relativamente às restantes ligações duplas.
C_t	Reactividade de desactivação dos iões relativamente à propagação.
f	Número de ligações duplas presentes no mesmo monómero.
\bar{F}_0^m	Função geradora de probabilidades de ligação de uma unidade X_m na raiz de uma árvore genealógica.
\bar{F}_1^m	Função geradora de probabilidades de ligação de uma unidade X_m que não está na raiz de uma árvore genealógica.
g	Número da geração numa árvore genealógica.
H_{20}	Variável auxiliar definida pela equação (4.2.27).
H_{30}	Variável auxiliar definida pela equação (4.2.30).
I	Concentração inicial de iniciador.
i	Unidade imaginária.
K	Constante de equilíbrio de propagação.
k_i^*	Constante cinética aparente da reacção unimolecular do grupo A_i sem formação de ligação intermolecular.
k_{i2}^*	Pseudo constante cinética de iniciação da ligação dupla interna numa poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional e diferente reactividade das ligações duplas.
k_{e1}	Pseudo constante cinética de troca de hidreto de ião do monómero monofuncional.
k_{e2}	Pseudo constante cinética de troca de hidreto de ião do monómero bifuncional.
k_{e3}	Pseudo constante cinética de troca de hidreto de ião da ligação dupla interna.
K_i	Constante de equilíbrio de iniciação.
k_i	Pseudo constante cinética bimolecular de iniciação, numa poliadição com igual reactividade de todas ligações duplas.

k_{i1}	Pseudo constante cinética de iniciação do monómero monofuncional numa poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional e diferente reactividade das ligações duplas.
k_{i2}	Pseudo constante cinética de iniciação do monómero bifuncional numa poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional e diferente reactividade das ligações duplas.
k_{ij}	Constante cinética aparente da reacção bimolecular entre A_i e A_j com formação de ligação intermolecular.
k_p	Pseudo constante cinética bimolecular de propagação numa poliadição com igual reactividade de todas ligações duplas.
k_{p12}^*	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de ião do monómero monofuncional com ligação dupla interna.
k_{p22}^*	Pseudo constante cinética de propagação de ião do monómero bifuncional com ligação dupla interna.
k_{pii}^*	Pseudo constante cinética de propagação de ião da ligação dupla interna com ligação dupla interna.
k_{p11}	Pseudo constante cinética de propagação do monómero monofuncional.
k_{p12}	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de ião do monómero monofuncional com monómero bifuncional.
k_{p21}	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de ião do monómero bifuncional com monómero monofuncional.
k_{p22}	Pseudo constante cinética de propagação do monómero bifuncional.
k_{pi1}	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de ião da ligação dupla interna com monómero monofuncional.
k_{pi2}	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de ião da ligação dupla interna com monómero bifuncional.
k_{r1}	Pseudo constante cinética de desactivação de ião do monómero monofuncional.
k_{r2}	Pseudo constante cinética de desactivação de ião do monómero bifuncional.
k_{r3}	Pseudo constante cinética de desactivação de ião da ligação dupla interna.
k_{tm1}^*	Pseudo constante cinética de transferência de ião da ligação dupla interna ao monómero monofuncional.
k_{tm2}^*	Pseudo constante cinética de transferência de ião da ligação dupla interna ao monómero bifuncional.
k_{tm11}	Pseudo constante cinética de transferência de ião do monómero monofuncional ao monómero monofuncional.
k_{tm12}	Pseudo constante cinética de transferência de ião do monómero monofuncional ao monómero bifuncional.
k_{tm21}	Pseudo constante cinética de transferência de ião do monómero bifuncional ao monómero monofuncional.
k_{tm22}	Pseudo constante cinética de transferência de ião do monómero bifuncional ao monómero bifuncional.
M	Concentração molar de monómero.
M_{X_m}	Massa molecular da unidade X_m .
\overline{M}_n	Massa molecular média em número.
\overline{M}_w	Massa molecular média em peso.

N	Número total de pontos em que é discretizada a circunferência de integração na inversão numérica da transformada discreta de graus de polimerização.
N_A	Número total de tipos diferentes de grupos reactivos que é possível distinguir.
N_V	Número total de tipos diferentes de grupos de ligação que é possível distinguir.
N_X	Número total de tipos diferentes de unidades repetitivas que é possível distinguir.
p	Conversão global de ligações duplas.
$P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$	Concentração molar do conjunto de moléculas $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$.
$\bar{P}(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas.
\bar{P}_{w_m}	Transformada discreta da distribuição do número de unidades de árvores genealógicas com unidades \mathbf{X}_m na raiz dessas árvores.
p_2	Conversão de ligações duplas numa poliadição com igual reactividade das ligações duplas.
p_{2c}	Conversão de gelificação de ligações duplas numa poliadição com igual reactividade das ligações duplas.
p_3	Conversão de iniciador.
p_{3c}	Conversão de gelificação de iniciador.
p_a	Probabilidade de propagação.
p	Conversão global de ligações duplas.
p_c	Conversão global de gelificação de ligações duplas.
q	Variável auxiliar definida pela equação (4.2.44).
R	Constante dos gases ideais.
r	Razão molar inicial entre o número total de ligações duplas e iniciador, numa poliadição com igual reactividade das ligações duplas.
r_1	Fracção molar das ligações duplas iniciais pertencentes ao monómero monofuncional na poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional.
r_2	Fracção molar das ligações duplas iniciais pertencentes ao monómero bifuncional na poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional.
R_x	Concentração molar de cadeia activada com grau de polimerização x .
T	Temperatura absoluta.
t	Tempo de reacção.
$\bar{T}_{mn}(\alpha, \xi, \zeta)$	Transformada discreta da distribuição do número de cadeias infinitas.
T_c	Temperatura tecto.
T_c^*	Factor de ensarilhamento de Langley.
$T_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{z})$	Concentração molar de junções $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$ (distribuição do número de cadeias infinitas) ligadas a \mathbf{a} grupos terminais da qual partem z ligações com continuação infinita.
u	Representação genérica de uma probabilidade de extinção.
u_{ij}	Fracção de grupos de ligação \mathbf{V}_{ij} com continuação finita no sentido de \mathbf{i} para \mathbf{j} (probabilidade de extinção).
V	Concentração molar de ligações entre unidades de monómero.
\mathbf{v}	Vector do número de grupos de ligação.
$\bar{V}_{ij}(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de cadeias pendentes.

V_i	Concentração molar de ligações entre unidades de monómero e iniciador.
$V_{ij}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$	Concentração molar (distribuição de cadeias pendentes) de grupos de ligação V_{ij} no seguimento dos quais, e no sentido de i para j , estão \mathbf{a} grupos terminais, \mathbf{x} motivos repetitivos e \mathbf{v} grupos de ligação.
V_j	Concentração molar de grupos de ligação V_j .
v_j	Número de grupos de ligação do tipo V_j .
w_{X_m}	Fracção mássica das unidades X_m .
w_p	Fracção mássica de material pendente.
w_s	Fracção mássica de material solúvel.
w_{S_m}	Fracção molar de unidades X_m pertencentes ao sol.
\hat{X}	Conversão de monómero.
\mathbf{x}	Vector do número de unidades repetitivas.
$\bar{X}_{mn}(\alpha_j, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de junções.
\bar{x}_{w_m}	Grau de polimerização médio em peso relativamente às unidades X_m .
X_m	Concentração molar de unidades repetitivas X_m .
x_m	Número de unidades repetitivas do tipo X_m .
$X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$	Concentração molar de junções $X_{mn}(\mathbf{a}, \mathbf{v})$ (distribuição de junções) ligadas a \mathbf{a} grupos terminais e \mathbf{v} grupos de ligação.
Símbolos Gregos	
α	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector \mathbf{a} do número de grupos reactivos pertencentes às espécies de polímero.
α_i	Componente de ordem i do vector α .
α_j	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta das distribuições de junções, associado com o vector \mathbf{a} do número de grupos reactivos.
α_{j10}^* e α_{j20}^*	Valores iniciais das características das distribuições de junções perturbados.
α_{ji}	Componente de ordem i do vector α_j .
$\Delta \bar{H}_0$	Entalpia de polimerização.
δ_{j10} e δ_{j20}	Perturbações nos valores iniciais das características das distribuições de junções.
$\Delta \bar{S}_0$	Entropia de polimerização.
φ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector \mathbf{v} do número de grupos de ligação pertencentes às espécies de polímero.
φ_j	Componente de ordem j do vector φ .
Λ_i	Derivada parcial de \bar{P} em relação a $\log \alpha_i$.
μ_e	Concentração de junções elasticamente activas.
v_i^*	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ik}^* .
v_{ik}^*	Variação do número de grupos reactivos A_k na unidade a que pertence A_i quando este reage sem formação de ligação intermolecular.

v_{ijk}^*	Variação do número de grupos reactivos A_k na unidade a que pertence A_i quando este reage com A_j através de uma ligação sem formação de ligação intermolecular.
\bar{v}_i^*	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos v_{ik}^* : $\bar{v}_i^* = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ik}^*}$
\bar{v}_{ij}^*	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos v_{ijk}^* : $\bar{v}_{ij}^* = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ijk}^*}$
\bar{v}_{ij}	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos v_{ijk} : $\bar{v}_{ij} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ijk}}$
v_e	Concentração de cadeias elasticamente activas.
v_{ij}^*	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ijk}^* .
v_{ij}	Vector de coeficientes estequiométricos v_{ijk} .
v_{ijk}	Variação do número de grupos reactivos A_k na unidade a que pertence A_i quando este reage com A_j através de uma ligação com formação de ligação intermolecular.
$\bar{\omega}_{ij}$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos ω_{ijk} : $\bar{\omega}_{ij} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{ijk}}$
ω_{ij}	Vector de coeficientes estequiométricos ω_{ijk} .
ω_{ijk}	Variação global do número de grupos reactivos A_k aquando da reacção de A_i com A_j para formação de ligação intermolecular.
ξ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector x do número de unidades repetitivas pertencentes às espécies de polímero.
ξ_m	Componente de ordem m do vector ξ .
ζ	Parâmetro de Laplace associado ao número de ligações com continuação infinita que partem de cada junção.
Índices inferiores	
0	Inicial
Índices superiores	
$\bar{}$	Transformada discreta
Abreviaturas	
0_{N_A}	Vector de N_A componentes iguais a zero.
1	Designação genérica para vector com todas as componentes iguais a um.
1_{N_A}	Vector de N_A componentes iguais a um.
1_{N_x}	Vector de N_x componentes iguais a um.
1_{N_v}	Vector de N_v componentes iguais a um.
A_i	Designação genérica para grupo reactivo do tipo i ($i = 1, N_A$).
EANC	Cadeia elasticamente activa.
EANJ	Junção elasticamente activa.

I	Iniciador.
Im(z)	Parte imaginária de um número complexo z .
M	Monómero.
P(a, x, v)	Designação genérica de todas as moléculas que contêm a grupos reactivos, x motivos repetitivos e v grupos de ligação.
PGF	Função geradora de probabilidades.
Re(z)	Parte real de um número complexo z .
TBP	Teoria dos processos ramificados.
T_{mn}(a, z)	Designação das junções X_{mn}(a, v) ligadas a a grupos terminais das quais partem z ligações com continuação infinita.
V	Designação genérica para as ligações entre unidades de monómero.
V_i	Designação genérica para as ligações entre unidades de monómero e iniciador.
V_{ij}(a, x, v)	Designação dos grupos de ligação V_{ij} no seguimento dos quais, e no sentido de i para j , estão a grupos terminais, x motivos repetitivos e v grupos de ligação.
V_j	Designação genérica para o grupo de ligação j ($j = 1, N_v$).
X_m	Designação genérica para unidade repetitiva do tipo m ($m = 1, N_x$).
X_{mn}(a, v)	Designação das junções internas ligadas a a grupos terminais e v grupos de ligação.

4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bywater, S., 1976, Anionic polymerizations of olefins, C. H. Bamford, C. F. H. Tipper (Eds.) in "Comprehensive Chemical Kinetics-Non radical polymerization", **15**, Elsevier.

Costa, M.R.N. and Dias, R.C.S., 1995, New developments in the kinetic modelling of complex non-linear polymerizations. K. H. Reichert, H. U. Moritz (Eds) "5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering", DECHEMA Monographs, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 523-530.

Costa, M.R.P.F.N. and Dias, R.C.S., 1994, A general kinetic analysis of non-linear irreversible copolymerizations. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 491-516.

Gold, L., 1958, Statistics of polymer molecular size distribution for an invariant number of propagating chains. *J. Chem. Phys.*, **28**, 91-99.

Gordon, M., 1962, Good's theory of cascade processes applied to the statistics of polymer distributions. *Proc. Roy. Soc.*, **A268**, 240-259.

- Litvinenko, G. I., 1996, General theory of molecular weight distribution of polymers formed in continuous non-terminating catalytic polymerization accompanied by chain transfer reactions, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2471-2477.
- Szwarc, M., 1982, Living polymers and mechanisms of anionic polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 1-177.
- Tobita, H., 1994, Dimensions of cross-linked polymers formed in living vinyl/divinyl copolymerization. *Macromolecules*, **27**, 5413-5420.
- Yakubovich, A. A. A. and Litvinenko, G. I., 1996, Chain transfer reactions in anionic polymerization of nonpolar monomers, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 335-398.
- Yakubovich, A. A. A., Zolotareva, I. V., Pakuro, N. I., Nakhmanovich, B. I., and Glukhovskoy, V. S., 1996, Synthesis of high-vinyl polymers and copolymers of butadiene on the basis of a new soluble organosodium catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2775-2780.
- Young, R. N., Quirk, R. P., Fetters, L. J., 1984, Anionic polymerizations of non-polar monomers involving lithium, *Adv. Polym. Sci.*, **56**, 1-90.

CAPÍTULO 5

Polimerizações Radicalares Não Lineares

5.1 CONCEITOS GERAIS

5.1.1 Introdução.

As polimerizações radiculares, relativamente às polimerizações iónicas e coordenativas, exibem muito maior tolerância à presença de vestígios de impurezas no meio reaccional. Este facto, sob o ponto industrial, constitui uma grande vantagem dado que permite operar em condições muito menos restritivas relativamente, por exemplo, à pureza dos solventes e monómeros usados ou mesmo à presença de pequenas quantidades de oxigénio. Para além disso, as polimerizações radiculares podem ser realizadas em meio aquoso desde que seja adequadamente promovida uma suspensão dos reagentes. Por estas razões, as polimerizações radiculares são hoje em dia usadas em grande escala em processos laboratoriais e industriais. Todos estes factores contribuíram também para um grande aumento nos esforços de investigação de modo a conhecer melhor os mecanismos das polimerizações radiculares, bem como a determinação dos parâmetros cinéticos necessários à previsão das propriedades do polímero através de modelos matemáticos adequados.

O mecanismo básico da polimerização por radicais livres inicialmente estabelecido compreendia essencialmente as etapas de iniciação, propagação e terminação. As etapas de iniciação e propagação resultam da adição de radicais às ligações duplas terminais menos substituídas enquanto a terminação se deve à reacção entre dois radicais livres. Com o decorrer das investigações, observou-se que esta descrição demasiado simplista do mecanismo das polimerizações não podia explicar a existência no polímero de estruturas (estruturas de defeito) não previstas que alteram substancialmente as propriedades do produto final. Este facto obrigou à consideração de mecanismos mais complexos, de modo a ter em conta reacções de transferência (ao monómero, solvente, polímero e outros compostos) e também reacções de inibição ou retardação.

Um trabalho pioneiro sobre discussão dos mecanismos de transferência de cadeia nas polimerizações radiculares foi feito por Flory (1937). Nesse trabalho é já reconhecido que quando ocorrem reacções de transferência ao polímero são formados polímeros ramificados. Observações posteriores demonstraram que se ao sistema de polimerização for adicionado um polímero estranho, no qual ocorram reacções de transferência de cadeia, é obtido posteriormente um polímero em bloco ou enxertado, conforme a transferência de cadeia ocorra nos grupos terminais ou no meio da cadeia do polímero adicionado.

As primeiras tentativas de medição de constantes cinéticas de reacções de transferência ao polímero foram feitas por Guzmán e Melville (1954a, b) e Bevington (1955). A técnica

experimental usada baseou-se na polimerização do estireno marcado por C^{14} ao qual se acrescentou poliestireno inactivo com grau de polimerização elevado. As fracções de massa molecular mais elevada do novo polímero formado foram investigadas quanto à sua radioactividade. A partir do número de ramificações laterais radioactivas foi determinada a constante de transferência ao polímero. No entanto, e devido ao número hipóteses simplificativas feitas (por exemplo relativamente ao comprimento das ramificações laterais), as constantes de transferência ao polímero assim determinadas vêm afectadas de uma apreciável incerteza.

Outra forma de medição da constante de transferência ao polímero (ver por exemplo Olivé e Olivé, 1961) consiste em adicionar ao sistema de polimerização um polímero de baixa massa molecular (polímero α). Analogamente a outros agentes de transferência de baixa massa molecular, o polímero adicionado vai provocar uma diminuição da massa molecular do polímero formado (polímero β). Comparando o valor da massa molecular do polímero obtido nestas condições com o do formado na ausência de polímero α , é possível fazer a determinação da constante de transferência ao polímero. Este tipo de técnica pode também ser utilizada na determinação das constantes de enxertamento de polímeros estranhos. A este tipo de determinações está no entanto também associada uma baixa reprodutividade dos resultados obtidos.

A reacção de transferência ao polímero é apenas um exemplo de um mecanismo que torna mais complexo (devido à estrutura não linear dos polímeros formados) o tratamento simplista inicialmente proposto para as polimerizações radiculares. No entanto, muitas outras observações não podem ser explicadas com base em análises simplificadas. É o caso da homogeneidade observada para a organização estérica das cadeias macromoleculares, ou seja, a especificidade da propagação com formação quase exclusiva de estruturas cabeça-cauda. A explicação para este facto assentou durante muito tempo em factores termodinâmicos, com base na maior estabilidade dos radicais secundários ou terciários relativamente aos primários. Nos anos 70, com o surgimento de novas técnicas analíticas foi possível obter uma informação mais detalhada acerca da microestrutura dos polímeros, permitindo-se também determinar as velocidades e selectividades das reacções radiculares. Nos tempos actuais, sabe-se que estas reacções são controladas cineticamente e não pela termodinâmica, sendo a predominância de estruturas cabeça-cauda determinada fundamentalmente por factores estéricos e polares.

Fica assim claro que é essencial o conhecimento pormenorizado do mecanismo e dos compostos que participam numa polimerização radicalar para que seja possível efectuar previsões rigorosas das propriedades dos polímeros obtidos. A complexidade dos modelos

matemáticos usados nestas previsões aumenta com a complexidade dos mecanismos cinéticos envolvidos e rigor pretendido.

5.1.2 Mecanismos cinéticos presentes numa polimerização radicalar.

A grande parte das reacções presentes nas polimerizações radiculares pertencem a um dos seguintes grupos:

Adição de um radical livre a uma ligação dupla carbono-carbono, que de uma forma simples se pode representar conforme a figura 5.1.1. As etapas de iniciação e propagação são exemplos de reacções deste tipo.

Transferência de um átomo de hidrogénio para um radical livre, como por exemplo numa reacção de transferência de cadeia (figura 5.1.2).

Reacção entre dois radicais livres centrados em átomos de carbono (figura 5.1.3) como nas etapas de terminação de cadeia.

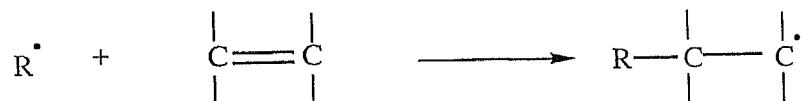


Figura 5.1.1 Adição de um radical livre a uma ligação dupla carbono-carbono.



Figura 5.1.2 Reacção de transferência de um átomo de hidrogénio para um radical livre.

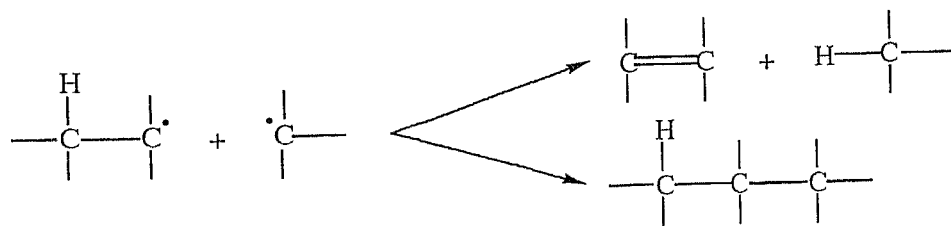


Figura 5.1.3 Reacção entre dois radicais livres centrados em átomos de carbono.

De seguida, será feita a descrição das diversas etapas de uma polimerização radicalar, nomeadamente: iniciação, propagação, terminação e reacções de transferência de cadeia e inibição. Como se verá, qualquer reacção considerada numa destas etapas faz parte de um dos três grupos anteriormente mencionados.

A etapa de iniciação pode ser entendida como uma série de reacções que começa com a geração de radicais a partir do iniciador (radicais primários) e acaba com a adição destes radicais a uma ligação dupla do monómero com formação dos chamados radicais de iniciação. Durante muito tempo, pensou-se que o mecanismo detalhado desta etapa poderia ser ignorado, dado que o número de unidades estruturais derivadas de moléculas de iniciador pode ser considerado insignificante em relação à quantidade total de material do sistema. O desenvolvimento de técnicas de análise mais sofisticadas veio no entanto provar que a importância desta etapa é fundamental na descrição do processo de polimerização, nomeadamente porque as polimerizações por radicais livres são na sua grande maioria controladas por factores cinéticos e não termodinâmicos.

Os radicais primários R_0 são correntemente obtidos por decomposição térmica de um iniciador, o qual deve possuir uma ligação química suficientemente frágil para sofrer decomposição homolítica, mas relativamente estável, de forma a permitir o seu armazenamento em segurança. A figura 5.1.4 representa a etapa de decomposição do AIBN.

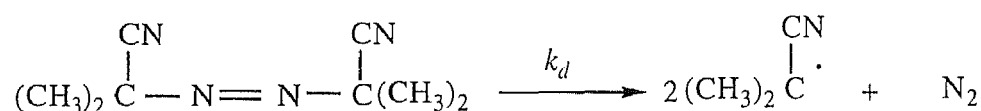


Figura 5.1.4 Etapa de decomposição homolítica do AIBN com produção de radicais primários.

O modo como estes radicais são obtidos depende no entanto do tipo de polimerização. A decomposição térmica de um iniciador não é a única forma de gerar radicais primários, sendo também normalmente usada a iniciação fotoquímica bem como processos de oxidação e redução para iniciar a polimerização. Na tabela 5.1.1 são apresentados os principais tipos de iniciadores usados nas polimerizações radiculares. A escolha do iniciador, para além de depender das características químicas do sistema em particular (tipo de monómero, solvente, etc), depende também da sua velocidade de decomposição à temperatura da reacção. No caso da decomposição térmica, os processos de polimerização exigem iniciadores para os quais a constante cinética de decomposição k_d pertença à gama 10^{-6} a 10^{-5} s^{-1} , ou seja, um tempo de meia vida de cerca de 10 horas. Por esta razão, os iniciadores são geralmente classificados de acordo com o seu tempo de meia vida a uma determinada temperatura.

Os radicais primários formados pela etapa de decomposição do iniciador reagem depois com o monómero com formação de radicais de iniciação de acordo com o esquema representado na figura 5.1.5. Tradicionalmente, considera-se neste processo apenas a reacção cabeça-cauda, no entanto, esta especificidade depende da natureza do iniciador e do monómero. Por exemplo, no caso do estireno iniciado por AIBN verifica-se apenas a adição cabeça-cauda, enquanto com

iniciadores peróxido produz-se também adição cabeça-cabeça. A especificidade é ainda menor na polimerização do metacrilato de metilo iniciado com peróxidos.

Tabela 5.1.1 Exemplos de tipos de iniciadores frequentemente usados nas polimerizações por radicais livres.

Tipo de iniciador	Exemplos
Compostos azóicos	AIBN (azobisisobutironitrilo)
Peróxidos e hidroperóxidos	Peróxidos de benzoílo, de lauroílo, de t-butilo, etc.
Compostos organometálicos	AgR ₂ (Usados em iniciações a temperaturas abaixo da ambiente)
Sistemas contendo um oxidante e um redutor	Peróxidos + Aminas aromáticas, Peróxido + Ião metálico redutor, Peróxido + Composto orgânico redutor

Os radicais primários formados pela etapa de decomposição do iniciador reagem depois com o monómero com formação de radicais de iniciação de acordo com o esquema representado na figura 5.1.5. Tradicionalmente, considera-se neste processo apenas a reacção cabeça-cauda, no entanto, esta especificidade depende da natureza do iniciador e do monómero. Por exemplo no caso do estireno iniciado por AIBN verifica-se apenas a adição cabeça-cauda, enquanto com iniciadores peróxido produz-se também adição cabeça-cabeça. A especificidade é ainda menor na polimerização do metacrilato de metilo iniciado com peróxidos.

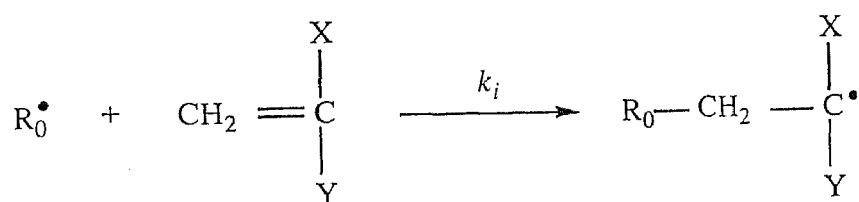


Figura 5.1.5 Etapa de iniciação do monómero com produção de radicais de iniciação.

Idealmente, todos os radicais primários formados a partir do iniciador deveriam apenas participar na etapa de iniciação do monómero. Todavia, verificam-se normalmente reacções unimoleculares dos próprios radicais primários como a fragmentação e rearranjo com produção de radicais secundários. A importância destas reacções depende da concentração e reactividade do monómero bem como da temperatura da reacção. Numa polimerização radicalar para além do monómero e iniciador, participam também outras substâncias como o solvente e aditivos e ainda

impurezas inerentes ao meio reaccional. Na presença destes componentes verificam-se também reacções secundárias com os radicais do iniciador cuja importância depende da razão entre esses componentes e o monómero.

Na grande maioria dos processos de iniciação térmica ou fotolítica, cada molécula de iniciador dá origem a dois radicais primários. Estes radicais ficam presos numa espécie de “gaiola” onde são promovidas as reacções entre os próprios radicais. Para além das reacções unimoleculares de fragmentação e rearranjo, podem também verificar-se reacções bimoleculares de combinação entre eles. Esta reacção é fundamental mesmo a baixas conversões de monómero e depende da velocidade de difusão com que os radicais se afastam entre eles. Na figura 5.1.6 está representado este processo para o caso do AIBN em que uma parte dos radicais formados termina por combinação e outra por dismutação.

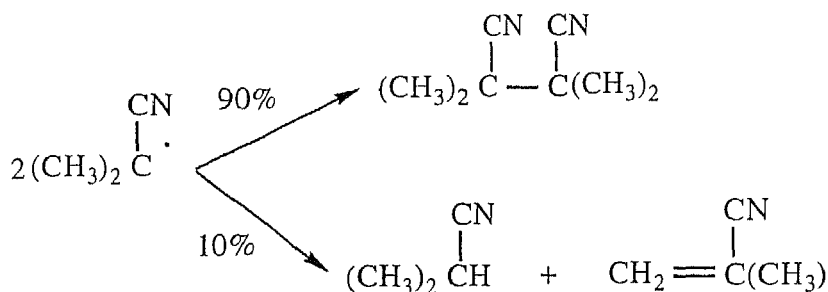


Figura 5.1.6 Reacções de terminação dos radicais primários do AIBN.

Por esta razão, a velocidade de formação observada para os radicais primários é inferior à velocidade de decomposição do iniciador sendo por isso habitual definir a chamada eficiência do iniciador através da razão destas velocidades:

$$f = \frac{R_i}{-2R_t} \quad (5.1.1)$$

É importante notar que tipicamente a eficiência do iniciador não é constante ao longo da reacção, aumentando a importância das reacções secundárias (diminuição da eficiência) do iniciador à medida que o monómero é consumido e se verifica a diminuição do volume livre e difusividade dos radicais.

Depois de escaparem da “gaiola” em que estão presos, os radicais primários podem participar em reacções com outros radicais presentes no sistema. Quando esta reacção se verifica com radicais de espécies em propagação, o processo é chamado de terminação por radicais primários. Note-se que esta etapa não está incluída na eficiência de iniciação e é de grande significado quando são usadas velocidades de iniciação elevadas e baixas concentrações

de monómero. As constantes cinéticas destas reacções entre radicais apresentam valores muito elevados (da ordem de $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Muitos dos iniciadores usados nas polimerizações por radicais livres podem ter a sua decomposição induzida por outras espécies radiculares. Quando esses radicais pertencem a espécies em propagação, o processo é chamado de transferência ao iniciador. Este fenómeno é particularmente importante nos iniciadores à base de peróxido, e quando a razão de iniciador para monómero é elevada.

A eficiência do iniciador é sempre dada em termos das reacções secundárias dos radicais primários quando ainda na 'gaiola' em que se encontram inicialmente retidos não incluindo portanto os processos de terminação por radicais primários e transferência ao iniciador que ocorrem numa fase posterior. Desta forma, e como a reacção de decomposição do iniciador é de primeira ordem, pode escrever-se que:

$$R_I = -k_d I \quad (5.1.2)$$

Sendo, neste caso, a velocidade de formação de radicais primários dada por:

$$R_i = 2fk_d I \quad (5.1.3)$$

A etapa de propagação numa polimerização radicalar compreende uma sequência de adições de radicais a ligações duplas carbono-carbono. Esta reacção é tanto mais favorecida quanto mais estável for o novo radical formado. Por esta razão, monómeros com substituintes X e Y (figura 5.1.7) capazes de estabilizar os radicais propagam mais rapidamente do que outros destituídos destes grupos, como é o caso do etileno que polimeriza por via radicalar apenas a temperaturas e pressões particularmente elevadas (100 - 250 C e 500 a 3000 atm)

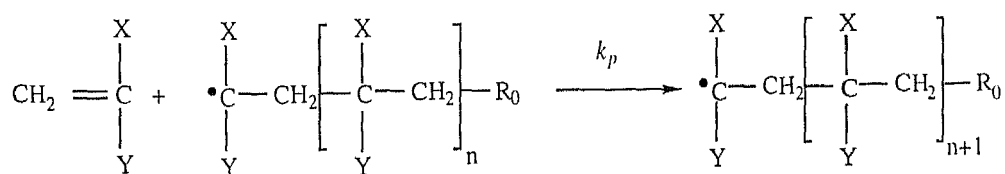


Figura 5.1.7 Reacção de propagação numa polimerização por radicais livres.

A obtenção de polímeros com elevado grau de polimerização está assim dependente da especificidade dos radicais de propagação para adicionarem às ligações duplas do monómero em vez de participarem em reacções secundárias ou de terminação que impliquem o fim do crescimento de uma cadeia macromolecular. Para além deste aspecto, a etapa de propagação, reveste-se de grande importância relativamente ao tipo de sequências estéricas formadas ao longo de uma cadeia (isotáticas, sindiotáticas, heterotáticas ou atáticas) para além da

possibilidade de adições cabeça-cabeça e cauda-cauda em vez do mecanismo predominante cabeça-cauda. Os efeitos de estabilização anteriormente apontados aos substituintes X e Y estão também na origem desta estereoselectividade e, portanto, condicionam que sejam favorecidas estruturas particulares, como, por exemplo no cloreto de vinilo em que são favorecidas as sindiotáticas quanto a temperatura é mais baixa.

Durante muito tempo a determinação da constante de propagação k_p foi feita através de medições fora do estado estacionário com obtenção de k_p/\bar{k}_t ou no estado pseudo-estacionário com obtenção de $k_p/\sqrt{\bar{k}_t}$. Uma técnica comum neste contexto é a do sector rotativo em que num disco em rotação se interrompe periodicamente a iluminação fotoquímica de modo a fazer variar a velocidade de iniciação e quebrar o estado pseudo-estacionário. Recentemente foram desenvolvidos dois novos métodos que permitem uma determinação mais directa da constante de propagação. Um dos métodos (EPR) consiste na determinação espectroscópica da concentração absoluta de radicais o que em conjunto com a velocidade de polimerização permite conhecer k_p e \bar{k}_t . A técnica alternativa é conhecida por PLP (Pulsed-Laser Polymerization) em que a polimerização se faz submetendo a mistura reaccional a uma série de pequenos pulsos intercalados de laser. A análise da distribuição de massas moleculares permite determinar o crescimento das cadeias entre pulsos sucessivos o que determina independentemente k_p . Os valores obtidos por PLP estão de acordo com as estimativas obtidas anteriormente (sector giratório, etc), em oposição com os valores medidos por EPR, o que parece reflectir problemas deste método na determinação absoluta da concentração de radicais.

É geralmente considerado que as constantes de propagação nas homopolimerizações são independentes do tamanho de cadeia, ou seja, só dependem do último motivo. Este facto parece confirmar-se para cadeias longas (com mais de 20 motivos) existindo no entanto suspeitas de que para cadeias mais pequenas as respectivas constantes de propagação apresentam um valor superior. Este facto baseia-se em medições experimentais como, por exemplo, a medição da constante de propagação para pequenos compostos modelo.

A polimerização radicalar distingue-se das polimerizações iónicas ou coordenativas pela reacção de terminação que consiste no encontro de dois radicais livres pertencentes a cadeias activadas. Nas polimerizações iónicas e coordenativas esta reacção é inviabilizada devido à repulsão de cargas eléctricas do mesmo tipo ou à separação física entre complexos de metais de transição, respectivamente. Podem distinguir-se dois tipos de reacções de terminação:

Terminação por combinação de dois radicais devido à formação de uma ligação a partir de dois electrões desemparelhados (formação de uma díada cabeça - cabeça). A este processo chama-se terminação por combinação (ver figura 5.1.8).

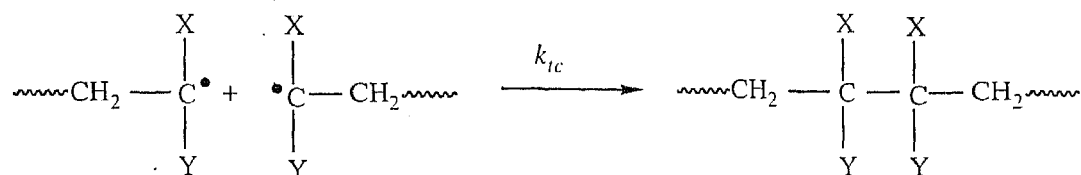


Figura 5.1.8 Reacção de terminação por combinação entre radicais livres.

Muitas vezes, este processo, é desfavorecido relativamente à terminação por dismutação que se deve à transferência de um átomo de hidrogénio entre dois radicais (figura 5.1.9).

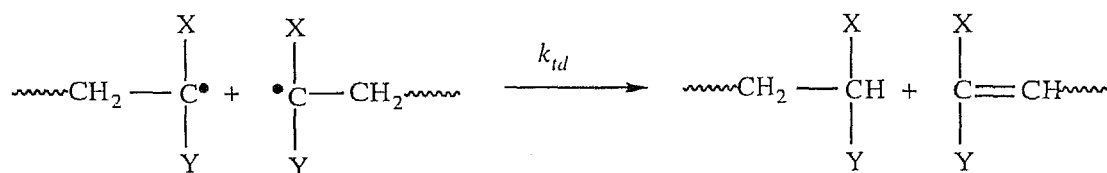


Figura 5.1.9 Reacção de terminação por dismutação entre radicais livres.

Para além destes dois processos de terminação entre radicais pertencentes a cadeias macromoleculares, os radicais de espécies em propagação podem terminar durante uma polimerização radicalar com radicais do iniciador (terminação por radicais primários como foi já assinalado) ou com radicais derivados de uma espécie inibidora (oxigénio por exemplo) com formação de cadeias desactivadas. Para além disso, uma cadeia macromolecular pode também terminar devido à reacção do seu radical com um agente de transferência, mas agora com produção de um novo radical capaz de reiniciar a polimerização. Os processos de transferência e inibição serão analisados em particular numa fase posterior.

Os processos de terminação mais importantes numa polimerização radicalar são sem dúvida alguma as terminações por combinação e dismutação. Como se tratam de reacções bimoleculares, a sua probabilidade de ocorrência depende da proximidade entre dois radicais que transportam consigo longas cadeias macromoleculares. Por esta razão, este processo é muitas vezes controlado por fenómenos difusionais não sendo possível definir uma verdadeira constante cinética de terminação dada a sua variação ao longo da reacção e mesmo com a natureza do meio. A baixas conversões, os valores da constante de terminação \bar{k}_t (definida como um valor médio) pertencem à gama 10^6 a $10^8 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, ou seja, apresentam valores extremamente elevados e, portanto, têm energias de activação muito baixas. A ampla variação

apresentada para os valores da constante de terminação reflecte sobretudo a sua dependência em relação às condições experimentais da polimerização e natureza dos monómeros envolvidos.

A formulação da lei de variação da constante de terminação implica o conhecimento dos mecanismos que controlam a difusão das cadeias macromoleculares no meio reaccional. Usualmente, são considerados três mecanismos fundamentais neste processo:

Movimento dos segmentos: representa a reorganização interna das cadeias que é necessário realizar de modo a aproximar as pontas reactivas (radicais livres).

Reptação: representa o movimento das cadeias macromoleculares ao longo de um meio de macromoléculas ensarilhadas.

Reacção difusional: representa o movimento do fim de uma cadeia macromolecular devido à adição de uma unidade de monómero.

A importância relativa destes mecanismos (e portanto o valor da constante de terminação) depende da massa molecular e polidispersão das espécies em propagação, da natureza do meio e do grau de conversão. Nos sistemas em que estes fenómenos são fundamentais (polimerização em massa principalmente) é usual dividir a escala de tempo em três regiões de conversão de acordo com o mecanismo de difusão dominante em cada uma delas:

Região de baixa conversão: antes do efeito de gel (ou efeito de Trommsdorff), caracterizada por grande mobilidade das espécies de propagação, a difusão dos segmentos é o passo dominante no movimento das cadeias.

Região de conversão média a alta: depois do efeito de gel, caracteriza-se pela imobilidade das longas cadeias macromoleculares. Pode ainda verificar-se a reptação e reacção difusional, monómero e pequenas cadeias podem ainda difundir-se rapidamente.

Região de muito altas conversões: quase todas as cadeias estão imobilizadas, sendo a reacção por difusão o processo dominante. Ao mesmo tempo, a eficiência de iniciação é muito baixa.

Como todos os mecanismos de difusão devem depender do tamanho das cadeias é lógico que se defina a constante de terminação como uma média pesada das constantes de terminação das espécies radiculares com diferentes tamanhos:

$$\bar{k}_t = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} k_t(n,m) R_n R_m}{R^2} \quad (5.1.4)$$

Alguns modelos empíricos simples como os da média geométrica e harmónica (equações (5.1.5) e (5.1.6) respectivamente) para as constantes de terminação individuais das espécies radiculares foram propostos na descrição da sua variação com o tamanho da cadeia. No entanto, não foi ainda possível testar a validade destes modelos devido às dificuldades na medição das constantes individuais.

$$k_t(n, m) = k_{t0} (ij)^{-\beta_t/2} \quad (5.1.5)$$

$$k_t(n, m) = k_{t0} \left(\frac{2ij}{i+j} \right)^{-\beta_t} \quad (5.1.6)$$

Este tipo de dificuldades aliado ao facto de não serem unanimemente aceites os mecanismos que controlam a difusão dos segmentos nem explicáveis por estas teorias medições experimentais da difusão de polímeros, obrigou a considerar que não existe ainda nenhum método geral de prever o efeito do meio reaccional e tamanho das cadeias na constante de terminação.

No entanto, e em termos práticos, é fundamental dispor de uma forma de prever a variação da constante de terminação ao longo da polimerização (concepção e controlo de reactores industriais), tendo por isso surgido ao longo do tempo modelos empíricos ou semi-empíricos usados na previsão dessa variação. O modelo mais simples consiste em considerar que a constante de terminação depende apenas da concentração de polímero e da temperatura por exemplo da seguinte forma:

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \exp(C_1 \hat{X} + C_2 \hat{X}^2 + C_3 \hat{X}^3) \quad (5.1.7)$$

Em que C_1, C_2, C_3 são parâmetros empíricos e \hat{X} é a conversão de monómero, ou seja, a fracção de polímero.

Outro tipo de modelo surge da constatação de que a velocidade de difusão dos segmentos é afectada pelo volume livre do meio porque este limita o espaço para o movimento das moléculas, diminuindo portanto a constante de terminação com o volume livre:

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \exp \left[-C \left(\frac{1}{\vartheta_e} - \frac{1}{\vartheta_{e0}} \right) \right] \quad (5.1.8)$$

Outros modelos, tomam em conta os efeitos da massa molecular média do polímero morto e vivo devido ao facto da velocidade de difusão depender do grau de polimerização dos

radicais pois acima de um determinado valor crítico (massa molecular da ordem de 20000) as moléculas estão ensarilhadas, o que cria restrições ao seu movimento.

A energia de activação da terminação por dismutação é superior à da terminação por combinação dado que o primeiro processo implica a quebra de uma ligação carbono - hidrogénio, aumentando desta forma a velocidade de terminação por dismutação em relação à combinação quando a temperatura cresce. Na tabela 5.1.2 estão representados alguns resultados da medição da importância relativa da terminação por combinação e dismutação obtidos pela técnica da gelificação (ver Bamford *et al.*, 1969).

Tabela 5.1.2 Importância relativa da terminação por combinação e dismutação.

Monómero	T (C)	$\frac{k_{ic}}{k_{id} + k_{ic}}$
Estireno	25	1.00
Metacrilato de metilo	25	0.34
Metacrilato de etilo	25	0.32
Metacrilato de <i>n</i> -butilo	25	0.25
Metacrilonitrilo	25	0.35
Acrilonitrilo	25	1.00
Acrilato de etilo	25	1.00
Acetato de Vinilo	25	1.00
Acrilato de Metilo	25	1.00

Numa polimerização radicalar, o conhecimento das fracções relativas do modo de terminação é fundamental dado que pode afectar drasticamente a distribuição de massas moleculares, ou seja, as propriedades finais do polímero. Para além disso, a análise e determinação de parâmetros cinéticos de um dado sistema estão também dependentes do conhecimento do modo de terminação. As principais técnicas usadas na determinação do modo de terminação são: a técnica de gelificação (medição do tempo de gelificação), pela medição de massas moleculares médias, medição do índice de polidispersão e determinação do número de grupos terminais. A precisão das medidas efectuadas por qualquer uma destas técnicas está sempre dependente da importância relativa de outros processos de terminação (terminação por radicais primários, etc) bem como reacções de transferência ao iniciador, solvente, etc.

Para além disso, os modelos aplicados à interpretação dos resultados experimentais obtidos por estas técnicas (e que determinam o modo de terminação) nem sempre são os mais adequados, pelo que, os dados relativos a esta matéria devem ser analisados com precauções, nomeadamente os que são apresentados na tabela 5.1.2, como à frente ficará mais claro.

Nas reacções de transferência de cadeia, um radical livre do polímero retira um átomo menos fortemente ligado (hidrogénio ou halogénio) presente noutro composto (agente de transferência) formando outro radical livre:

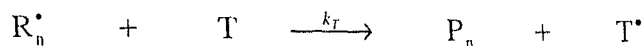


Figura 5.1.10 Reacção de transferência de cadeia numa polimerização radicalar.

Se o novo radical entretanto formado for capaz de reagir com o monómero e originar um novo radical polímero, a reacção é propriamente de transferência. Se o novo radical reagir lentamente com o monómero, a transferência de cadeia é degradativa porque o agente de transferência actua como retardador. Caso a reiniciação seja extremamente lenta, estamos em presença de um inibidor e a polimerização só é efectiva quando todo o inibidor estiver consumido. Este processo é dependente do valor da constante cinética de transferência k_{tr} relativamente à constante de propagação k_p . Desta forma, a retardação é frequente em monómeros com valor elevado da constante de propagação (acetato de vinilo por exemplo), sendo as reacções de transferência usuais para monómeros com baixo valor desta constante (por exemplo metacrilato de metilo).

Substâncias que formem radicais livres muito estáveis actuam geralmente como inibidoras ou retardadoras, é o caso das quinonas e nitroaromáticos e ainda o oxigénio. Os compostos químicos com halogénios fracos como por exemplo mercaptanos RSH, e organoclorados ou bromados CCl_4 , CBr_4 actuam como verdadeiros agentes de transferência sendo por vezes adicionados ao meio para reduzir a massa molecular média ou controlar a velocidade de polimerização (importante no caso do efeito de Trommsdorff).

O monómero, o solvente e o iniciador (e os seus produtos de decomposição) podem também funcionar involuntariamente como agentes de transferência sendo o efeito relativamente apreciável com iniciadores derivados de peróxidos.

A transferência ao polímero é um fenómeno que pode afectar drasticamente a estrutura e graus de polimerização do produto final. No caso do polietileno, esta transferência é intramolecular e por esta razão o polietileno radicalar contém um grande número de ramos curtos o que lhe faz baixar a densidade (polietileno de baixa densidade). O polietileno de alta densidade pode ser obtido realizando a produção com iniciadores de Ziegler-Natta. O fenómeno de transferência ao polímero é também de particular importância na polimerização do acetato de vinilo.

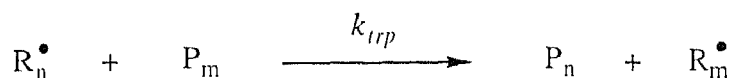


Figura 5.1.11 Reacção de transferência ao polímero numa polimerização radicalar.

A progressiva ramificação do polímero pode conduzir à gelificação (caso exista terminação por combinação) que nestes casos (ao contrário das policondensações) é pouco aparente dado que o gel se encontra sob a forma de partículas dispersas muito pequenas (micro-gel). No entanto, este fenómeno altera as propriedades do polímero e é na prática indesejável.

5.1.3 O cálculo da distribuição de graus de polimerização no caso linear e igual reactividade.

O cálculo da distribuição de graus de polimerização no caso linear e com igual reactividade dos radicais assenta numa série de simplificações que permitem separar o cálculo para o polímero morto do polímero vivo. Este tratamento é geralmente apelidado de método “clássico” e para além das hipóteses restritivas em que se baseia, aplica-se apenas ao caso da polimerização linear. Na prática ocorrem uma série de reacções laterais que na maior parte dos casos invalida esta aproximação. É no entanto bastante útil como ponto de partida para a análise de casos mais complexos.

A primeira suposição deste modelo é que todo o monómero é consumido pela reacção de propagação (hipótese das cadeias longas). Se R representar a concentração total de radicais, então:

$$R_M = -k_p MR \quad (5.1.9)$$

Quando não se verificam fenómenos capazes de modificar rapidamente a concentração de radicais pode supor-se que a concentração dos diversos radicais se encontra num estado pseudo-estacionário, ou seja a velocidade de criação de radicais pela iniciação iguala a velocidade da sua destruição pela terminação (o balanço global nas reacções de transferência é nulo):

$$R_i = 2fk_d I = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} k_t(n, m) R_n R_m = \bar{k}_t R^2 \quad (5.1.10)$$

Sendo assim a concentração total de radicais dada por:

$$R = \sqrt{\frac{2fk_d I}{\bar{k}_t}} \quad (5.1.11)$$

O cálculo efectivo da DGP nas polimerizações radicalares lineares pelo método “clássico” assenta para além da hipótese do estado pseudo-estacionário em mais duas hipóteses simplificativas que são:

H1) A constante cinética de terminação é independente do grau de polimerização dos radicais livres.

H2) Não é considerada a reacção de transferência ao polímero o que permite separar o cálculo da DGP dos radicais da DGP do polímero morto.

O primeiro passo para efectuar este cálculo é obter a DGP dos radicais livres, ou seja, escrever uma lei cinética para um radical genérico R_n . Para isso é necessário distinguir os radicais R_1 (que podem ser formados por iniciação do monómero com um radical primário R_0 proveniente do iniciador ou de um agente de transferência) dos radicais com grau de polimerização superior a um. Os radicais R_n com grau de polimerização superior a um são formados por propagação do monómero sobre um radical R_{n-1} ou ainda por transferência sobre uma molécula de polímero morto P_n , estando esta possibilidade aqui excluída devido à hipótese H3. Admite-se também neste cálculo a não existência de moléculas de polímero com mais do que um radical. Por outro lado, os radicais R_n são destruídos por reacções de transferência sobre si, por terminação ou propagação. Desta forma, a sua lei cinética é:

$$R_{R_n} = k_p M (R_{n-1} - R_n) - R_n \left[\sum_{m=1}^{\infty} k_t(n, m) R_m + k_M M + k_S S + k_I I \right] \quad (5.1.12)$$

Nesta abordagem, considera-se também que é desprezável a terminação por radicais primários.

Os radicais R_1 resultam da adição de um radical primário sobre o monómero bem como de reacções de transferência ao monómero e são consumidos pelas reacções consideradas no caso anterior, sendo portanto:

$$R_{R_1} = k_p M R_0 + k_M M R - R_1 \left[\sum_{m=1}^{\infty} k_t(1, m) R_m + k_p M + k_M M + k_S S + k_I I \right] \quad (5.1.13)$$

Os radicais R_0 são produzidos pela iniciação e por reacções de transferência sobre um agente ou iniciador (os radicais primários resultantes destas transferências são incluídos nesta parcela embora não sendo quimicamente equivalentes) e são consumidos pela sua propagação sobre o monómero (despreza-se a sua terminação), sendo:

$$R_{R_0} = R_i + k_S S R + k_I I R - k_p M R_0 \quad (5.1.14)$$

O balanço ao polímero morto faz-se notando que a sua destruição se pode fazer apenas por transferência ao polímero (processo aqui não considerado) sendo P_n formado por terminação de uma cadeia devida a transferência, por dismutação de um radical R_n ou ainda pela combinação de dois radicais R_m e R_{n-m} . Desta forma:

$$R_{P_n} = R_n \left[\sum_{m=1}^{\infty} k_{td}(n,m) R_m + k_M M + k_S S + k_I I \right] + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} k_{tc}(n,m) R_m R_{n-m} \quad (5.1.15)$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário aos radicais R_n tira-se da equação (5.1.12) que:

$$R_n = p R_{n-1} \quad (5.1.16)$$

Sendo:

$$p = \frac{1}{1 + \frac{1}{v} + \theta} \quad (5.1.17)$$

$$\theta = C_M + C_S \frac{S}{M} + C_I \frac{I}{M} \quad (5.1.18)$$

$$v = \frac{k_p M}{\bar{k}_t R} \quad (5.1.19)$$

$$C_M = \frac{k_M}{k_p} \quad (5.1.20)$$

$$C_S = \frac{k_S}{k_p} \quad (5.1.21)$$

$$C_I = \frac{k_I}{k_p} \quad (5.1.22)$$

Da equação (5.1.16) resulta que a DGP dos radicais é uma distribuição de Schulz-Flory:

$$R_n = p^{n-1} R_1 \quad (5.1.23)$$

A variável v (razão das velocidades de propagação e terminação) é o chamado comprimento de cadeia cinético uma vez que na ausência de reacções de transferência, o grau de polimerização médio em número de radicais é:

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p} = v + 1 \quad (5.1.24)$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo - estacionário aos radicais R_i e R_0 resulta que:

$$R_i = (1-p)R \quad (5.1.25)$$

O cálculo da DGP do polímero morto faz-se substituindo os resultados anteriores na equação (5.1.15) o que manipulando algebricamente permite escrever que:

$$R_{P_n} = k_p MR(1-p)p^{n-1} \left[\theta + \frac{\delta_d + \frac{(n-1)(1-p)\delta_c}{2p}}{v} \right] \quad (5.1.26)$$

$$\delta_c = \frac{k_{tc}}{k_t} \quad (5.1.27)$$

$$\delta_d = \frac{k_{td}}{k_t} \quad (5.1.28)$$

A análise da expressão anterior permite concluir que a DGP instantânea do polímero morto deve ser do tipo Schulz-Flory quando não há terminação por combinação ($\delta_c = 0$) e que quando este processo é dominante ($\delta_d = 0$), a DGP é do tipo Schulz (proporcional a np^n) que é menos dispersa do que a Schulz-Flory.

O cálculo da DGP para um tempo (ou conversão) final qualquer resume-se agora à integração da equação (5.1.26) ao longo do tempo e/ou espaço, dependendo das condições de operação escolhidas.

Os momentos da distribuição de graus de polimerização (que permitem obter os graus de polimerização médios) podem ser obtidos por integração directa dos respectivos balanços materiais. A forma mais prática de obter estes balanços é estabelecer primeiro a transformada discreta da equação (5.1.26) e consequente derivação das equações para os momentos pretendidos. Assim:

$$R_{\bar{P}_n} = k_p MR(1-p) \frac{\xi}{1-\xi p} \left[\theta + \frac{\delta_d + \frac{(1-p)\delta_c}{2} \frac{\xi}{1-\xi p}}{v} \right] \quad (5.1.29)$$

A derivação da equação em ordem ao parâmetro da transformada anterior permite obter o balanço material dos momentos com a ordem desejada:

$$R_{\lambda_0} = k_p MR \left(\theta + \frac{\delta_d + \frac{\delta_c}{2}}{v} \right) \quad (5.1.30)$$

$$R_{\lambda_1} = \frac{k_p MR}{p} \approx k_p MR \quad (5.1.31)$$

$$R_{\lambda_2} = k_p MR \left(\frac{(1+p)\theta + \frac{(1+p)\delta_d + (2+p)\delta_c}{v}}{(1-p)^2} \right) \quad (5.1.32)$$

A razão das equações (5.1.30) e (5.1.31) permite escrever que o grau de polimerização médio em número instantâneo verifica a equação de Mayo (Mayo, 1943):

$$\frac{1}{(\bar{x}_n)_{inst}} = \frac{k_{td} + \frac{k_{tc}}{2}}{k_{td} + k_{tc}} \frac{1}{v} + C_M + C_S \frac{S}{M} + C_I \frac{I}{M} \quad (5.1.33)$$

Esta equação é geralmente usada para determinação de parâmetros cinéticos nomeadamente C_M , C_S e C_I realizando experiências a baixa conversão de monómero ou baixa velocidade de iniciação de modo que o primeiro termo seja desprezável relativamente aos restantes. Para além disso, esta equação apresenta a particularidade de ser válida mesmo quando se verifique transferência ao polímero, dado que este tipo de reacções não afectam o grau de polimerização médio em número (não alteram o número de moléculas de polímero no sistema).

É agora mais evidente a discussão feita para a determinação independente das constantes de propagação e de terminação, ou seja: a determinação de k_p e \bar{k}_t separadamente só é possível desde que não seja aplicável a hipótese do estado pseudo-estacionário dado que as equações escritas anteriormente são afectadas cineticamente apenas pelo parâmetro:

$$C_I = \frac{k_p}{\sqrt{\bar{k}_t}} \quad (5.1.34)$$

Medições da conversão ao longo do tempo (por exemplo efectuando a reacção num dilatómetro e registando a variação de densidade ao longo do tempo dado que o polímero é cerca de 10 a 30% mais denso do que o monómero) permitem obter valores do parâmetro anterior recorrendo à combinação das equações (5.1.9) e (5.1.11). Como foi referido

anteriormente, uma maneira de fazer desaparecer o estado pseudo-estacionário é provocar a variação da velocidade de iniciação, por exemplo, usando o método do sector giratório em que num disco em rotação se interrompe periodicamente a iluminação fotoquímica. Foi também já dito que estas medições demonstram que k_p é praticamente constante ao longo da reacção mas que \bar{k}_t pode diminuir drasticamente com o aumento da conversão. Tal facto origina que a DGP dos radicais não seja do tipo Schulz-Flory, ou seja, o tratamento clássico apresentado deixa de ter validade.

Fica claro do exposto anteriormente que o tratamento clássico das polimerizações radiculares pode-se apresentar inaplicável em diversas situações, mesmo para o caso linear. É portanto necessário aplicar modelos mais rigorosos no tratamento das polimerizações radiculares, nomeadamente nas polimerizações radiculares não lineares. Esse é o principal objectivo deste capítulo e será discutido daqui em diante.

5.2 O MÉTODO ESTEQUIOMÉTRICO NAS POLIMERIZAÇÕES RADICALARES

5.2.1 Conceitos Gerais

O modelo que agora irá ser apresentado é uma versão mais eficiente do modelo original para as polimerizações irreversíveis não lineares de Costa e Dias (1994), aplicado já com sucesso às policondensações e poliadições iónicas não lineares. A necessidade deste aperfeiçoamento resulta do facto da aplicação directa do modelo original às poliadições radiculares se revelar bastante “pesada” quer sob o ponto de vista numérico, quer na sua organização lógica. Na realidade, para as poliadições iónicas, tinha já sido referida a necessidade de uma descrição mais pormenorizada dos mecanismos cinéticos envolvidos, quando numa polimerização estão presentes múltiplos processos de transferência. Este tipo de particularidades torna-se mais importante nas poliadições radiculares devido à maior complexidade dos mecanismos cinéticos destas polimerizações. Não é impossível a aplicação directa da versão original do modelo a este tipo de sistemas, mas o aumento da complexidade das polimerizações estudadas é acompanhada em ineficácia pelo modelo.

O princípio da igual reactividade de Flory permite entender um processo de polimerização como um conjunto de reacções químicas entre grupos terminais que se verificam independentemente das outras unidades a que esses grupos estão ligados nas moléculas a que pertencem. Quando este princípio é inaplicável surge a necessidade de distinguir formalmente entre grupos quimicamente equivalentes, de modo a que o efeito da desigual reactividade seja

tido em conta. É exemplo desta situação o chamado efeito de substituição, já anteriormente analisado em algumas situações.

Consideremos que um conjunto com um número finito N_A de grupos reactivos A_1, A_2, \dots, A_{N_A} está presente no sistema químico. As suas concentrações molares serão aqui notadas por A_1, A_2, \dots, A_{N_A} . Suponhamos que no mesmo sistema está presente um conjunto de N_B compostos reactivos chamados B_1, B_2, \dots, B_{N_B} com concentração molar B_1, B_2, \dots, B_{N_B} . A classe dos compostos reactivos compreende monómeros, iniciadores, agentes de transferência e subprodutos, ou seja, na classe dos grupos reactivos estão aqueles que efectivamente pertencem ao polímero sendo os compostos os elementos não polimerizados. Quando se verifica uma reacção entre dois grupos reactivos do polímero poderão ser criados novos grupos não reactivos. Digamos então que, no polímero poderá existir um conjunto com N_X grupos não reactivos chamados X_1, X_2, \dots, X_{N_X} com concentração molar X_1, X_2, \dots, X_{N_X} . Pertencem a esta classe as chamadas unidades repetitivas que em alguns casos podem fazer parte já do monómero, como por exemplo nas policondensações.

No cálculo das propriedades elásticas do gel é necessária uma descrição mais detalhada da estrutura molecular do sistema. Cada grupo deve assim ser associado com uma junção G_i ao qual está ligado. É considerada como sendo uma junção, um conjunto de átomos que mantêm sempre as mesmas posições relativas (ver figura 5.2.1). O número de junções distintas do sistema representa-se por N_G .

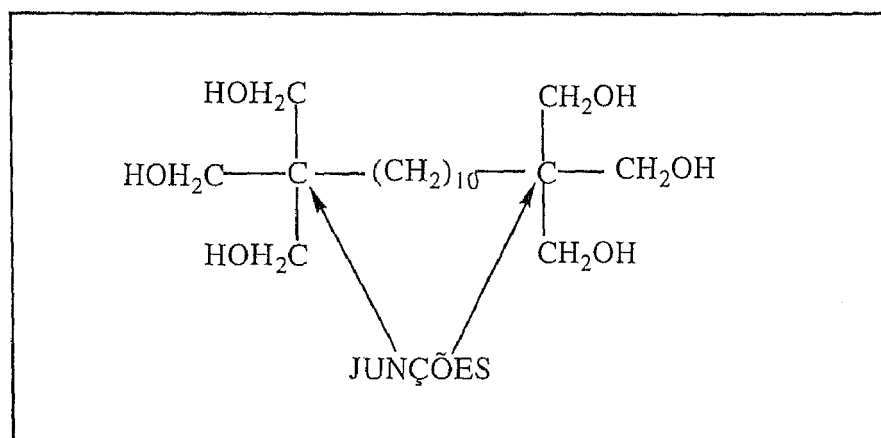


Figura 5.2.1 Junções químicas no 1,12-bis(trimetilol)dodecano.

Em certos casos, as junções estão já presentes no monómero (como no caso representado na figura 5.2.1) estando permanentemente ligadas por grupos de ligação. Para este tipo de junções, $V_{GG_{ij}}$ será um grupo de ligação que une G_i com G_j e que obviamente tem concentração molar constante. Quando os grupos de ligação se formam no decorrer da

polimerização por reacção entre grupos e/ ou compostos serão chamados respectivamente de $V_{AA_{ij}}$, $V_{AB_{ij}}$ e $V_{BB_{ij}}$ com concentrações molares $V_{AA_{ij}}$, $V_{AB_{ij}}$ e $V_{BB_{ij}}$. De uma forma geral e quando não interessar distinguir entre o tipo de junções que ligam, serão simplesmente representadas por V_i , sendo o número total de grupos de ligação dado por:

$$N_V = \frac{N_G(N_G + 1) + N_A(N_A + 1) + N_B(N_B + 1)}{2} + N_A N_B \quad (5.2.1)$$

Cada molécula de polímero irá agora ser descrita através de uma notação vectorial que tem em conta o número e tipo de grupos que nela estão contidos sem distinção entre os seus diversos isómeros. Assim, uma molécula constituída por um vector de número de grupos reactivos $\mathbf{a} = [a_1, a_2, \dots, a_{N_A}]$, um vector de número de grupos de produto de reacção $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_{N_X}]$ e um vector de número de grupos de ligação $\mathbf{v} = [v_1, v_2, \dots, v_{N_V}]$ será representada por $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ e a respectiva concentração molar por $P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$. Gera-se assim a distribuição discreta dos vectores \mathbf{a} , \mathbf{x} e \mathbf{v} que será denominada por *distribuição vectorial do número de moléculas* e cuja transformada vectorial discreta é definida por:

$$\begin{aligned} \bar{P}(\alpha, \xi, \varphi) = & \sum_{a_1=0}^{\infty} \alpha_1^{a_1} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \alpha_{N_A}^{a_{N_A}} \sum_{x_1=0}^{\infty} \xi_1^{x_1} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \xi_{N_X}^{x_{N_X}} \sum_{v_1=0}^{\infty} \varphi_1^{v_1} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} P(a_1, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X}, v_1, \dots, v_{N_V}) \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

Propriedades do polímero, como por exemplo a massa molecular, são simplesmente combinações lineares do número de grupos presentes em cada molécula. Por sua vez, os momentos da distribuição de massas moleculares (e consequentemente as massas moleculares médias) podem ser calculados como combinações lineares dos momentos relativos ao número de grupos recorrendo ao binómio de Newton (ver o primeiro capítulo). Torna-se então importante o desenvolvimento de relações para os momentos do número de grupos da distribuição anteriormente definida. Um momento vectorial genérico será aqui definido por $\lambda(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_X, \mathbf{n}_V)$ em que \mathbf{n}_A , \mathbf{n}_X e \mathbf{n}_V são vectores da ordem do momento relativamente a cada tipo de grupo:

$$\begin{aligned} \lambda(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_X, \mathbf{n}_V) = & \sum_{a_1=0}^{\infty} \alpha_1^{n_{A1}} \dots \sum_{a_{N_A}=0}^{\infty} \alpha_{N_A}^{n_{AN_A}} \sum_{x_1=0}^{\infty} \xi_1^{n_{X1}} \dots \sum_{x_{N_X}=0}^{\infty} \xi_{N_X}^{n_{XN_X}} \sum_{v_1=0}^{\infty} \varphi_1^{n_{V1}} \dots \sum_{v_{N_V}=0}^{\infty} \varphi_{N_V}^{n_{VN_V}} P(a_1, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X}, v_1, \dots, v_{N_V}) \\ = & \frac{\partial^{n_{A1}} \dots \partial^{n_{AN_A}} \partial^{n_{X1}} \dots \partial^{n_{XN_X}} \partial^{n_{V1}} \dots \partial^{n_{VN_V}} \bar{P}}{\partial (\log \alpha_1)^{n_{A1}} \dots \partial (\log \xi_{N_X})^{n_{XN_X}} \dots \partial (\log \varphi_{N_V})^{n_{VN_V}}} (1_{N_A}, 1_{N_X}, 1_{N_V}) \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

5.2.2 Formulação matemática do método estequiométrico.

A formulação do balanço global das espécies poliméricas passa primeiro pela descrição de todas as reacções químicas que se consideram envolvidas no processo de polimerização e consequente formulação matemática desses fenómenos. Desta análise, resultará que o passo fundamental desta modelização passa pelos coeficientes estequiométricos das diversas espécies envolvidas nas reacções químicas consideradas. Torna-se assim mais uma vez obvia a designação de “método estequiométrico”.

Suponhamos que um grupo A_i ligado a uma qualquer junção G reage com outro grupo A_j ligado a uma junção H de outra molécula, criando um grupo de ligação V_{AAij} entre as duas junções. Neste processo consideremos que o vector do número de grupos activos ligados a G tem uma variação vectorial de:

$$v_{AAA_{ij}} = [v_{AAA_{ij1}}, \dots, v_{AAA_{ijN_A}}] \quad (5.2.4)$$

Enquanto o vector do número de grupos activos ligados a H varia de

$$v_{AAA_{ji}} = [v_{AAA_{ji1}}, \dots, v_{AAA_{jiN_A}}] \quad (5.2.5)$$

Da mesma forma, podem definir-se os vectores globais de variação do número de produtos de reacção X e para os compostos B :

$$v_{AAX_{ij}} = [v_{AAX_{ij1}}, \dots, v_{AAX_{ijN_X}}] \quad (5.2.6)$$

$$v_{AAB_{ij}} = [v_{AAB_{ij1}}, \dots, v_{AAB_{ijN_A}}] \quad (5.2.7)$$

Note-se que para o caso dos produtos de reacção X e compostos B é apenas necessário atender à sua variação global quando a reacção se processa dado que não têm que ser atribuídos a nenhuma junção em particular (os compostos B nem fazem parte do polímero). Já no caso dos grupos reactivos A é necessário atender à sua variação na junção G e H , separadamente, de modo a possuir a informação acerca da sua “localização” na molécula de polímero.

A constante aparente de reacção k_{AAij} entre os grupos A_i e A_j é definida como sendo a velocidade de formação de V_{AAij} dividida pelas concentrações de A_i e A_j (obviamente que $k_{AAij} = k_{AAji}$). k_{AAij} pode depender da concentração dos diversos grupos presentes no sistema e ainda do catalisador ou produtos laterais.

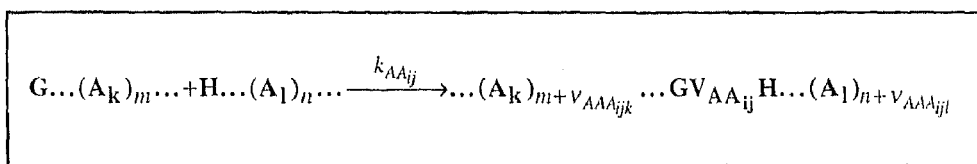


Figura 5.2.2 Descrição da variação do número de grupos numa reacção genérica entre A_i e A_j que forma entre as unidades que reagem uma ligação V_{AAij} .

Uma molécula de polímero com constituição global $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ forma-se por reacção de A_i com A_j , quando da combinação das moléculas de polímero que transportam A_i e A_j resulta precisamente $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$:

$$\begin{aligned} &P(a_1 - a'_1 - v_{AAAij1} - v_{AAAji1}, \dots, a_{N_A} - a'_{N_A} - v_{AAAijN_A} - v_{AAAjiN_A}, x_1 - x'_1 - v_{AAXij1} - v_{AAXji1}, \\ &\dots, v_1 - v'_1, \dots, v_{AAij} - v'_{AAij} - 1, \dots) + P(a'_1, \dots, a'_{N_A}, x'_1, \dots, x'_{N_X}, v'_1, \dots, v'_{AAij}, \dots, v'_{N_V}) \\ &= P(a_1, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X}, v_1, \dots, v_{N_V}) \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

A destruição de $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ verifica-se quando por uma reacção deste tipo, um dos seus grupos activos A_i reage com outro A_j de qualquer molécula:

$$P(a_1, \dots, a_i, \dots, a_{N_A}, x_1, \dots, x_{N_X}, v_1, \dots, v_{N_V}) + a_j = P(a'_1, \dots, a'_{N_A}, x'_1, \dots, x'_{N_X}, v'_1, \dots, v'_{N_X}) \quad (5.2.9)$$

A velocidade de formação de moléculas $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ por este processo é portanto:

$$\begin{aligned} R_P^{AAij} &= \frac{1}{2} \sum_{a'_1=0}^{a_1 - v_{AAij1} - v_{AAAji1}} \dots \sum_{a'_{N_A}=0}^{a_{N_A} - v_{AAAijN_A} - v_{AAAjiN_A}} \sum_{x'_1=0}^{x_1 - v_{AAXij1} - v_{AAXji1}} \sum_{x'_{N_X}=0}^{x_{N_X} - v_{AAXijN_X} - v_{AAXjiN_X}} \dots \\ &\sum_{v'_1=0}^{v_1} \dots \sum_{v'_{AAij}=0}^{v_{AAij}-1} \sum_{v'_{N_V}=0}^{v_{N_V}} \left[k_{AAij} (a_i - a'_i - \omega_{AAAij}) a'_j P(\mathbf{a} - \mathbf{a}' - \omega_{AAAij}, \mathbf{x} - \mathbf{x}' - \omega_{AAXij}, \mathbf{v} - \mathbf{v}' - \delta_{VAAij}) \right. \\ &\left. P(\mathbf{a}', \mathbf{x}', \mathbf{v}') \right] - k_{AAij} A_j a_i P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \end{aligned} \quad (5.2.10)$$

Nesta expressão foram introduzidos vectores auxiliares de modo a permitir a sua compactação. Esses vectores devem ser entendidos da seguinte forma:

$$\omega_{AAAij} = [\omega_{AAAij1}, \omega_{AAAij2}, \dots, \omega_{AAAijN_A}] \quad (5.2.11)$$

$$\delta_{VAAij} = [v_1 = 0, \dots, v_{AAij-1} = 0, v_{AAij} = 1, v_{AAij+1} = 0, \dots, v_{N_V} = 0] \quad (5.2.12)$$

Sendo a variação global do número de grupos representada por:

$$\omega_{AAA_{ijk}} = \omega_{AAA_{jik}} = v_{AAA_{ijk}} + v_{AAA_{jik}} \quad (5.2.13)$$

$$\omega_{AAX_{ijk}} = \omega_{AAX_{jik}} = v_{AAX_{ijk}} + v_{AAX_{jik}} \quad (5.2.14)$$

A aplicação da transformada discreta definida em (5.2.2) à equação (5.2.10) permite escrever que:

$$\begin{aligned} \bar{R}_p^{AA_{ij}} = & \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \alpha_1^{a_1} \dots \alpha_{N_A}^{a_{N_A}} \xi_1^{x_1} \dots \xi_{N_X}^{x_{N_X}} \varphi_1^{v_1} \dots \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} \left\{ \sum_{a'=0}^{a-\omega_{AAA_{ij}}} \sum_{x'=0}^{x-\omega_{AAX_{ij}}} \sum_{v'=0}^{v-\delta_{VAA_{ij}}} \right. \\ & \left. \frac{1}{2} k_{AA_{ij}} (a_i - a'_i - \omega_{AAA_{ij}}) a'_j P(a', x', v') P(a - a' - \omega_{AAA_{ij}}, x - x' - \omega_{AAX_{ij}}, v - v' - \delta_{VAA_{ij}}) \right. \\ & \left. - k_{AA_{ij}} a_i A_j P(a, x, v) \right\} \end{aligned} \quad (5.2.15)$$

A manipulação algébrica da equação anterior, em conjunto com as seguintes mudanças de variável permite obter a expressão (5.2.19).

$$a'' = a - a' - \omega_{AAA_{ij}} \quad (5.2.16)$$

$$x'' = x - x' - \omega_{AAX_{ij}} \quad (5.2.17)$$

$$v'' = v - v' - \delta_{VAA_{ij}} \quad (5.2.18)$$

$$\begin{aligned} \bar{R}_p^{AA_{ij}} = & k_{AA_{ij}} \left\{ \frac{1}{2} \varphi_{AA_{ij}} \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{AA_{ij}k}} \prod_{n=1}^{N_X} \xi_n^{\omega_{AAX_{ijn}}} \sum_{a'=0}^{\infty} \sum_{x'=0}^{\infty} \sum_{v'=0}^{\infty} a'_j \alpha_1^{a'_1} \dots \alpha_{N_A}^{a'_{N_A}} \xi_1^{x'_1} \dots \xi_{N_X}^{x'_{N_X}} \right. \\ & \left. \varphi_1^{v'_1} \dots \varphi_{N_V}^{v'_{N_V}} P(a', x', v') \sum_{a''=0}^{\infty} \sum_{x''=0}^{\infty} \sum_{v''=0}^{\infty} a''_i \alpha_1^{a''_1} \dots \alpha_{N_A}^{a''_{N_A}} \xi_1^{x''_1} \dots \xi_{N_X}^{x''_{N_X}} \varphi_1^{v''_1} \dots \varphi_{N_V}^{v''_{N_V}} P(a'', x'', v'') \right. \\ & \left. - A_j \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} a_i \alpha_1^{a_1} \dots \alpha_{N_A}^{a_{N_A}} \xi_1^{x_1} \dots \xi_{N_X}^{x_{N_X}} \varphi_1^{v_1} \dots \varphi_{N_V}^{v_{N_V}} P(a, x, v) \right\} \end{aligned} \quad (5.2.19)$$

De acordo com as propriedades da transformada discreta definida anteriormente, esta expressão pode ser reescrita como:

$$\bar{R}_p^{AA_{ij}} = k_{AA_{ij}} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} \left(\frac{\bar{\omega}_{AA_{ij}}}{2} \varphi_{AA_{ij}} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_j} - A_j \right) \quad (5.2.20)$$

sendo:

$$\bar{\omega}_{AA_{ij}} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{AA_{ij}k}} \prod_{n=1}^{N_X} \xi_n^{\omega_{AA_{ij}n}} \quad (5.2.21)$$

A obtenção da equação de balanço da transformada discreta de $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ devida à reacção de \mathbf{A}_i com \mathbf{A}_j com formação de um grupo de ligação $\mathbf{V}_{AA_{ij}}$, (um exemplo concreto deste tipo de reacção é a propagação ou a terminação por combinação nas poliadições radiculares) foi descrita anteriormente de uma forma relativamente exaustiva nos pormenores matemáticos. Para os restantes processos será feita uma apresentação mais sucinta dado que a sua análise é feita por raciocínios semelhantes aos anteriores.

Consideremos agora a reacção bimolecular entre \mathbf{A}_i e \mathbf{A}_j com uma constante aparente de reacção $k_{AA_{ij}}^*$ que não produz qualquer ligação entre as unidades que reagem entre si, como por exemplo na terminação por dismutação (figura 5.2.3).

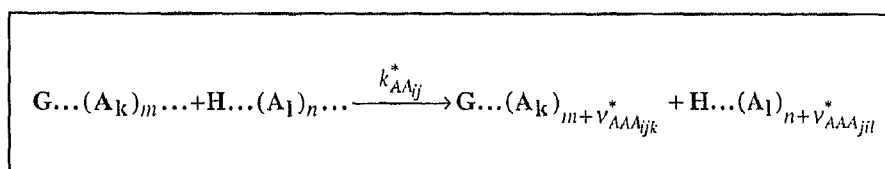


Figura 5.2.3 Descrição da variação do número de grupos numa reacção entre \mathbf{A}_i e \mathbf{A}_j que não forma ligação entre as unidades que reagem.

As variações do número de grupos \mathbf{A} , \mathbf{B} e \mathbf{X} representam-se neste caso pelos vectores:

$$\mathbf{v}_{AA_{ij}}^* = \left[v_{AA_{ij}1}^*, \dots, v_{AA_{ij}N_A}^* \right] \quad (5.2.22)$$

$$\mathbf{v}_{AB_{ij}}^* = \left[v_{AB_{ij}1}^*, \dots, v_{AB_{ij}N_B}^* \right] \quad (5.2.23)$$

$$\mathbf{v}_{AX_{ij}}^* = \left[v_{AX_{ij}1}^*, \dots, v_{AX_{ij}N_X}^* \right] \quad (5.2.24)$$

Uma molécula de polímero $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$ é produzida por este processo sempre que se verifique a reacção nas condições da equação (5.2.25):

$$P(\mathbf{a} - \mathbf{v}_{AA_{ij}}^*, \mathbf{x} - \mathbf{v}_{AX_{ij}}^*, \mathbf{v}) + a_j = P(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (5.2.25)$$

Sendo destruída quando reage pelo mesmo processo com qualquer molécula que transporte um grupo A_j :

$$P(a, x, v) + a_j = P(a', x', v') \quad (5.2.26)$$

A aplicação da transformada discreta à lei de velocidade deste processo resulta em (5.2.27):

$$\begin{aligned} \bar{R}_p^{AA_j} = k_{AA_j}^* A_j \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \prod_{m_1=1}^{N_A} \alpha_{m_1}^{a_{m_1}} \prod_{m_2=1}^{N_X} \xi_{m_2}^{x_{m_2}} \prod_{m_3=1}^{N_V} \varphi_{m_3}^{v_{m_3}} a_i \left[\right. \\ \left. P(a - v_{AA_{ij}}^*, x - v_{AX_{ij}}^*, v) - P(a, x, v) \right] \end{aligned} \quad (5.2.27)$$

Por manipulação algébrica e aplicação das propriedades da transformada discreta, resulta que:

$$\bar{R}_p^{AA_j} = k_{AA_j}^* A_j \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AA_{ij}}^* - 1) \quad (5.2.28)$$

Sendo:

$$\bar{v}_{AA_{ij}}^* = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{AA_{ijk}}^*} \prod_{n=1}^{N_X} \xi_n^{v_{AX_{ijn}}^*} \quad (5.2.29)$$

Se a reacção considerada anteriormente não for bimolecular mas sim unimolecular (figura 5.2.4), como por exemplo a eliminação de hidreto numa poliadição aniónica, a sua constante aparente de reacção será designada por $k_{A_i}^*$ e os vectores da variação de número de grupos representam-se por:

$$v_{AA_i}^* = [v_{AA_{i1}}^*, \dots, v_{AA_{iN_A}}^*] \quad (5.2.30)$$

$$v_{AB_i}^* = [v_{AB_{i1}}^*, \dots, v_{AB_{iN_B}}^*] \quad (5.2.31)$$

$$v_{AX_i}^* = [v_{AX_{i1}}^*, \dots, v_{AX_{iN_X}}^*] \quad (5.2.32)$$

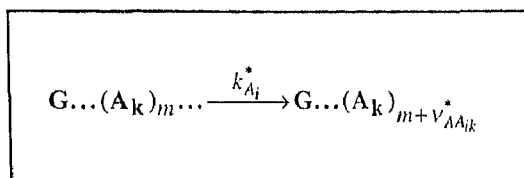


Figura 5.2.4 Descrição da variação do número de grupos quando A_i reage unimolecularmente.

Uma molécula de polímero $P(a, x, v)$ é produzida por este processo nas condições da equação (5.2.33):

$$P(a - v_{AA_i}^*, x - v_{AX_i}^*, v) = P(a, x, v) \quad (5.2.33)$$

Sendo auto-destruída quando reage pelo mesmo processo:

$$P(a, x, v) = P(a', x', v') \quad (5.2.34)$$

A aplicação da transformada discreta a este processo é inteiramente análoga à do caso anterior, sendo neste caso:

$$\bar{R}_P^{A_i} = k_{A_i}^* \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{A_i}^* - 1) \quad (5.2.35)$$

Com:

$$\bar{v}_{A_i}^* = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{AA_{ik}}^*} \prod_{n=1}^{N_X} \xi_n^{v_{AX_{in}}^*} \quad (5.2.36)$$

Uma reacção entre um grupo do polímero A_i e um composto isolado B_j pode criar uma nova ligação $V_{AB_{ij}}$ bem como uma nova junção H_j que passa a ocupar o lugar de B_j . Um exemplo de uma reacção deste tipo é a propagação do monómero com uma cadeia de polímero numa poliadição radicalar. A constante cinética aparente desta reacção será designada por $k_{AB_{ij}}$ e os vectores da variação do número de grupos por:

$$V_{ABA_{ij}} = [v_{ABA_{ij1}}, \dots, v_{ABA_{ijN_A}}] \quad (5.2.37)$$

$$V_{ABX_{ij}} = [v_{ABX_{ij1}}, \dots, v_{ABX_{ijN_X}}] \quad (5.2.38)$$

$$V_{BAB_{ji}} = [v_{BAB_{ji1}}, \dots, v_{BAB_{jiN_B}}] \quad (5.2.39)$$

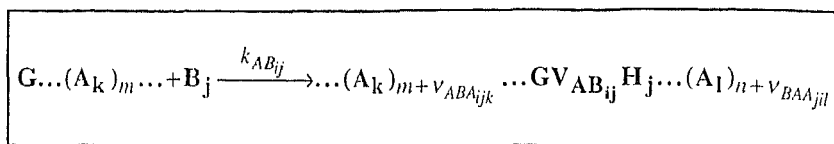


Figura 5.2.5 Reacção entre um grupo A_i e um composto B_j com formação de nova ligação $V_{AB_{ij}}$ e junção H_j .

Uma molécula de polímero $P(a, x, v)$ é produzida por este processo nas condições da equação (5.2.36):

$$P(a - \omega_{ABA_{ij}}, x - \omega_{ABX_{ij}}, v - \delta_{VBA_{ji}}) + B_j = P(a, x, v) \quad (5.2.40)$$

Sendo destruída quando a própria molécula reage pelo mesmo processo:

$$P(a, x, v) + B_j = P(a', x', v') \quad (5.2.41)$$

Neste caso, é necessário atender à variação de grupos do lado da junção já existente no polímero e também do lado da nova junção que é criada, sendo a variação global do número de grupos dada por:

$$\omega_{ABA_{ijk}} = \omega_{BAA_{jik}} = v_{ABA_{ijk}} + v_{BAA_{jik}} \quad (5.2.42)$$

$$\omega_{ABX_{ijk}} = \omega_{BAX_{jik}} = v_{ABX_{ijk}} + v_{BAX_{jik}} \quad (5.2.43)$$

A transformada discreta da velocidade deste processo é:

$$\begin{aligned} \bar{R}_P^{AB_{ij}} = k_{AB_{ij}} B_j \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \prod_{m_1=1}^{N_A} \alpha_{m_1}^{a_{m_1}} \prod_{m_2=1}^{N_X} \xi_{m_2}^{x_{m_2}} \prod_{m_3=1}^{N_V} \phi_{m_3}^{v_{m_3}} a_i \left[\right. \\ \left. P(a - \omega_{ABA_{ij}}, x - \omega_{ABX_{ij}}, v - \delta_{VBA_{ji}}) - P(a, x, v) \right] \end{aligned} \quad (5.2.44)$$

Operando sobre a expressão anterior resulta:

$$\bar{R}_P^{AB_{ij}} = k_{AB_{ij}} B_j \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} (\phi_{AB_{ij}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} - 1) \quad (5.2.45)$$

Com:

$$\bar{\omega}_{AB_{ij}} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{ABA_{ijk}}} \prod_{n=1}^{N_X} \xi_n^{\omega_{ABX_{ijn}}} \quad (5.2.46)$$

Uma reacção entre um grupo do polímero A_i e um composto isolado B_j pode não criar qualquer ligação entre os grupos que reagem. Um exemplo de uma reacção deste tipo é uma reacção de transferência de cadeia (ao solvente ou qualquer outro agente). A constante cinética aparente desta reacção será designada por k_{ABij}^* e os vectores da variação do número de grupos por:

$$v_{ABA_{ij}}^* = \left[v_{ABA_{ij1}}^*, \dots, v_{ABA_{ijN_A}}^* \right] \quad (5.2.47)$$

$$v_{ABX_{ij}}^* = \left[v_{ABX_{ij1}}^*, \dots, v_{ABX_{ijN_X}}^* \right] \quad (5.2.48)$$

$$v_{BAB_{ji}}^* = \left[v_{BAB_{ji1}}^*, \dots, v_{BAB_{jiN_B}}^* \right] \quad (5.2.49)$$

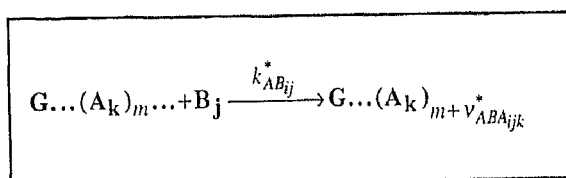


Figura 5.2.6 Reacção entre um grupo A_i e um composto B_j sem formação de nova ligação entre os grupos.

Uma molécula de polímero $P(a, x, v)$ é produzida por este processo nas condições da equação (5.2.46):

$$P(a - v_{ABA_{ij}}^*, x - v_{ABX_{ij}}^*, v) + B_j = P(a, x, v) \quad (5.2.50)$$

Sendo destruída quando a própria molécula reage pelo mesmo processo:

$$P(a, x, v) + B_j = P(a + v_{ABA_{ij}}^*, x + v_{ABX_{ij}}^*, v') \quad (5.2.51)$$

A transformada discreta da velocidade deste processo é:

$$\begin{aligned} \bar{R}_P^{AB_{ij}^*} = k_{AB_{ij}}^* B_j \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \prod_{m_1=1}^{N_A} \alpha_{m_1}^{a_{m_1}} \prod_{m_2=1}^{N_X} \xi_{m_2}^{x_{m_2}} \prod_{m_3=1}^{N_V} \varphi_{m_3}^{v_{m_3}} a_i \left[P(a - v_{ABA_{ij}}^*, x - v_{ABX_{ij}}^*, v) - \right. \\ \left. P(a, x, v) \right] \end{aligned} \quad (5.2.52)$$

Operando sobre a expressão anterior resulta:

$$\bar{R}_P^{AB_{ij}^*} = k_{AB_{ij}}^* B_j \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AB_{ij}}^* - 1) \quad (5.2.53)$$

Com:

$$\bar{v}_{AB_{ij}}^* = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ABA_{ijk}}^*} \prod_{n=1}^{N_X} \xi_n^{v_{ABX_{ijn}}^*} \quad (5.2.54)$$

Quando um grupo do polímero A_i reage com um composto isolado B_j pode criar-se polímero do lado do composto. Por exemplo, na polimerização do acetato de vinilo, quando se verifica a reacção de transferência ao monómero forma-se uma ligação dupla terminal que pode depois ser polimerizada. A constante cinética aparente desta reacção será designada por $k_{AB_{ij}}^{**}$ e os vectores da variação do número de grupos por:

$$v_{ABA_{ij}}^{**} = [v_{ABA_{ij1}}^{**}, \dots, v_{ABA_{ijN_A}}^{**}] \quad (5.2.55)$$

$$v_{ABX_{ij}}^{**} = [v_{ABX_{ij1}}^{**}, \dots, v_{ABX_{ijN_X}}^{**}] \quad (5.2.56)$$

$$v_{BAA_{ji}}^{**} = [v_{BAA_{ji1}}^{**}, \dots, v_{BAA_{jiN_A}}^{**}] \quad (5.2.57)$$

$$v_{BAX_{ji}}^{**} = [v_{BAX_{ji1}}^{**}, \dots, v_{BAX_{jiN_X}}^{**}] \quad (5.2.58)$$

$$v_{BAB_{ji}}^{**} = [v_{BAB_{ji1}}^{**}, \dots, v_{BAB_{jiN_B}}^{**}] \quad (5.2.59)$$

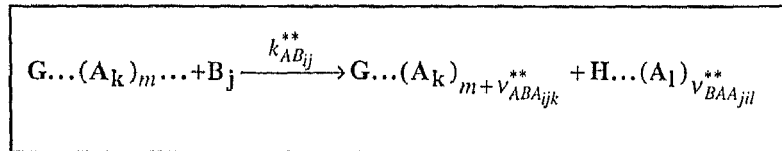


Figura 5.2.7 Reacção entre um grupo A_i e um composto B_j com formação de nova junção do lado do composto B_j .

Este processo pode ser descrito em termos matemáticos pela equação:

$$P(a - v_{ABA_{ij}}^{**}, x - v_{ABX_{ij}}^{**}, v) + B_j = P(a, x, v) + P(v_{BAA_{ji}}^{**}, v_{BAX_{ji}}^{**}) \quad (5.2.60)$$

Sendo destruída quando a própria molécula reage pelo mesmo processo:

$$P(a, x, v) + B_j = P(a + v_{ABA_{ij}}^{**}, x + v_{ABX_{ij}}^{**}, v') + P(v_{BAA_{ji}}^{**}, v_{BAX_{ji}}^{**}) \quad (5.2.61)$$

A transformada discreta da velocidade deste processo é:

$$\begin{aligned} \bar{R}_P^{AB_{ij}^{**}} = & k_{AB_{ij}}^{**} B_j \prod_{m_1=1}^{N_A} \alpha_{m_1}^{a_{m_1}} \prod_{m_2=1}^{N_X} \xi_{m_2}^{x_{m_2}} \prod_{m_3=1}^{N_V} \varphi_{m_3}^{v_{m_3}} \left\{ A_i P(v_{BAA_{ji}}^{**}, v_{BAX_{ji}}^{**}) + a_i \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \right. \\ & \left. \sum_{v=0}^{\infty} [P(a - v_{ABA_{ij}}^{**}, x - v_{ABA_{ij}}^{**}, v) - P(a, x, v)] \right\} \end{aligned} \quad (5.2.62)$$

Operando sobre a expressão anterior resulta:

$$\bar{R}_P^{AB_{ij}^{**}} = k_{AB_{ij}}^{**} B_j \left[\frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} - 1) + A_i \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} \right] \quad (5.2.63)$$

Com:

$$\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{ABA_{ijk}}^{**}} \prod_{n=1}^{N_X} \xi_n^{v_{ABX_{ijn}}^{**}} \quad (5.2.64)$$

$$\bar{v}_{BA_{ji}}^{**} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{v_{BAA_{jik}}^{**}} \prod_{n=1}^{N_X} \xi_n^{v_{BAX_{jin}}^{**}} \quad (5.2.65)$$

Dois compostos B_i e B_j podem reagir entre si criando uma nova molécula de polímero com uma ligação $V_{BB_{ij}}$ bem como duas novas junções G_i e H_j . Um exemplo de uma reacção deste tipo é a iniciação do monómero numa poliadição radicalar. A constante cinética aparente desta reacção será designada por $k_{BB_{ij}}$ e os vectores da variação do número de grupos por:

$$v_{BBA_{ij}} = [v_{BBA_{ij1}}, \dots, v_{BBA_{ijN_A}}] \quad (5.2.66)$$

$$v_{BBX_{ij}} = [v_{BBX_{ij1}}, \dots, v_{BBX_{ijN_X}}] \quad (5.2.67)$$

$$v_{BBB_{ij}} = [v_{BBB_{ij1}}, \dots, v_{BBB_{ijN_B}}] \quad (5.2.68)$$

Desta reacção resulta uma molécula de polímero com a constituição definida pela equação (5.2.65), não sendo obviamente destruída qualquer molécula de polímero:

$$B_i + B_j = P(\omega_{BBA_{ij}}, \omega_{BBX_{ij}}, \delta_{VBB_{ij}}) \quad (5.2.69)$$

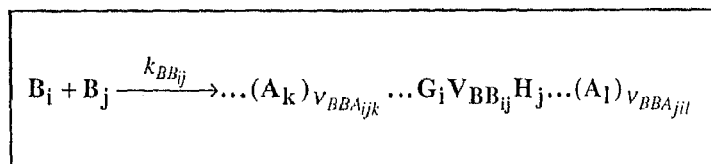


Figura 5.2.8 Reacção entre dois compostos B_i e B_j com formação de nova ligação V_{BBij} e duas junções G_i e H_j .

A variação global do número de grupos do conjunto das duas novas junções é dada por:

$$\omega_{BBA_{ijk}} = \omega_{BBA_{jik}} = V_{BBA_{ijk}} + V_{BBA_{jik}} \quad (5.2.70)$$

$$\omega_{BBX_{ijk}} = \omega_{BBX_{jik}} = V_{BBX_{ijk}} + V_{BBX_{jik}} \quad (5.2.71)$$

A transformada discreta da velocidade deste processo é:

$$\bar{R}_p^{BBij} = k_{BBij} B_i B_j \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \prod_{m_1=1}^{N_A} \alpha_{m_1}^{a_{m_1}} \prod_{m_2=1}^{N_X} \xi_{m_2}^{x_{m_2}} \prod_{m_3=1}^{N_V} \varphi_{m_3}^{v_{m_3}} P(\omega_{BBA_{ij}}, \omega_{BBX_{ij}}, \delta_{VBB_{ij}}) \quad (5.2.72)$$

O cálculo directo desta transformada resulta em:

$$\bar{R}_p^{BBij} = k_{BBij} B_i B_j \varphi_{BBij} \bar{\omega}_{BBij} \quad (5.2.73)$$

Com:

$$\bar{\omega}_{BBij} = \prod_{k=1}^{N_A} \alpha_k^{\omega_{BBA_{ijk}}} \prod_{n=1}^{N_X} \xi_n^{\omega_{BBX_{ijn}}} \quad (5.2.74)$$

A reacção bimolecular dos compostos B_i e B_j que não cria novas junções terá a respectiva constante cinética designada por k_{BBij}^* . Neste tipo de reacções, (por exemplo a reacção entre dois radicais primários) não são formados grupos reactivos A_i e o vector da variação do número de grupos é dada por (5.2.75).

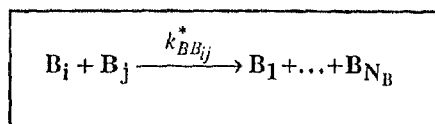


Figura 5.2.9 Reacção entre dois compostos B_i e B_j sem formação de novas junções.

$$V_{BBB_{ij}}^* = \left[V_{BBB_{ij1}}^*, \dots, V_{BBB_{ijN_B}}^* \right] \quad (5.2.75)$$

Analogamente, a reacção unimolecular dos compostos B_i que não cria novas junções terá a respectiva constante cinética designada por $k_{B_i}^*$. Um exemplo típico deste tipo de reacções é a decomposição do iniciador numa poliadição radicalar. A variação do número de grupos é dada pelo vector:

$$V_{BB_i}^* = \left[V_{BB_{i1}}^*, \dots, V_{BB_{iN_B}}^* \right] \quad (5.2.76)$$

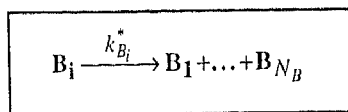


Figura 5.2.10 Reacção unimolecular dos compostos B_i sem formação de novas junções.

Estes dois tipos de reacções não interferem directamente no balanço ao polímero afectando apenas o balanço dos compostos B .

A totalidade dos processos considerados anteriormente descreve com generalidade a polimerização de um sistema arbitrário a partir do conhecimento dos coeficientes estequiométricos e constantes cinéticas das reacções químicas que ocorrem durante a polimerização. A lei de velocidade global para a transformada discreta da DVNM é obtida somando os efeitos relativos a cada processo:

$$\begin{aligned} \bar{R}_P = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} \left(\frac{\bar{\omega}_{AA_{ij}}}{2} \phi_{AA_{ij}} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_j} - A_j \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{A_i}^* - 1) + \\ & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} A_j (\bar{v}_{AA_{ij}}^* - 1) + \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \frac{\bar{\omega}_{BB_{ij}}}{2} \phi_{BB_{ij}} B_i B_j \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} B_j \left[k_{AB_{ij}} (\bar{\omega}_{AB_{ij}} \phi_{AB_{ij}} - 1) + k_{AB_{ij}}^* (\bar{v}_{AB_{ij}}^* - 1) \right] \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^{**} B_j \left[\frac{\partial \bar{P}}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} - 1) + A_i \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} \right] \end{aligned} \quad (5.2.77)$$

A concentração de grupos activos A , compostos B e X e grupos de ligação V é obtida por simples resolução das respectivas leis de velocidade escritas de acordo com o princípio da igual reactividade:

$$\begin{aligned}
R_{A_k} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} \left(k_{AA_{ij}} v_{AAA_{ijk}} + k_{AA_{ij}}^* v_{AAA_{ijk}}^* \right) A_i A_j + \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} v_{BBB_{ijk}} B_i B_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* v_{AA_{ik}}^* A_i \\
& \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \left[k_{AB_{ij}} \left(v_{ABA_{ijk}} + v_{BAA_{jik}} \right) + k_{AB_{ij}}^* \left(v_{ABA_{ijk}}^* + v_{BAA_{jik}}^* \right) + k_{AB_{ij}}^{**} \left(v_{ABA_{ijk}}^{**} + v_{BAA_{jik}}^{**} \right) \right] A_i B_j
\end{aligned} \quad (5.2.78)$$

$$\begin{aligned}
R_{B_k} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} \left(k_{AA_{ij}} v_{AAB_{ijk}} + k_{AA_{ij}}^* v_{AAB_{ijk}}^* \right) A_i A_j + \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} \left(k_{BB_{ij}} v_{BBB_{ijk}} + k_{BB_{ij}}^* v_{BBB_{ijk}}^* \right) B_i B_j \\
& + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \left(k_{AB_{ij}} v_{BAB_{ijk}} + k_{AB_{ij}}^* v_{BAB_{ijk}}^* + k_{AB_{ij}}^{**} v_{BAB_{ijk}}^{**} \right) A_i B_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* v_{AB_{ik}}^* A_i + \sum_{i=1}^{N_B} k_{B_i}^* v_{BB_{ik}}^* B_i
\end{aligned} \quad (5.2.79)$$

$$\begin{aligned}
R_{X_k} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} \left(k_{AA_{ij}} v_{AAX_{ijk}} + k_{AA_{ij}}^* v_{AAX_{ijk}}^* \right) A_i A_j + \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} v_{BBX_{ijk}} B_i B_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* v_{AX_{ik}}^* A_i \\
& + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \left[k_{AB_{ij}} v_{ABX_{ijk}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABX_{ijk}}^* + k_{AB_{ij}}^{**} \left(v_{BAX_{jik}}^{**} + v_{ABX_{ijk}}^{**} \right) \right] A_i B_j
\end{aligned} \quad (5.2.80)$$

$$R_{V_{AA_{ij}}} = k_{AA_{ij}} A_i A_j \quad (5.2.81)$$

$$R_{V_{AB_{ij}}} = k_{AB_{ij}} A_i B_j \quad (5.2.82)$$

$$R_{V_{BB_{ij}}} = k_{BB_{ij}} B_i B_j \quad (5.2.83)$$

A inserção das leis de velocidade anteriormente obtidas na equação de balanço material das espécies poliméricas conduz à obtenção de uma equação diferencial de derivadas parciais para \bar{P} . Assim, por exemplo, para um reactor agitado em regime transitório, com tempo de passagem τ e uma velocidade relativa de variação de volume devida a reacção química R_{V_L} (função da concentração de grupos activos **A** e compostos **B**), resulta que:

$$\frac{\partial \bar{P}}{\partial t} = \bar{R}_p + \frac{\bar{P}_f - \bar{P}}{\tau} - R_{V_L} \bar{P} \quad (5.2.84)$$

A equação (5.2.84) devido à sua estrutura particular pode também ser resolvida por uma adaptação especial do método das características, tal como foi feito no primeiro capítulo para a equação (1.3.22). O procedimento a adoptar é inteiramente análogo e por isso não será aqui

apresentado. Desta forma, a resolução da equação (5.2.84) resulta da integração do seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\begin{aligned} \frac{d \log \alpha_k}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} k_{AA_{ki}} \left(A_i - \varphi_{AA_{ki}} \bar{\omega}_{AA_{ki}} \Lambda_i \right) + \sum_{i=1}^{N_A} k_{AA_{ki}}^* A_i \left(1 - \bar{v}_{AA_{ki}}^* \right) + \\ & \sum_{i=1}^{N_B} B_i \left[k_{AB_{ki}} \left(1 - \varphi_{AB_{ki}} \bar{\omega}_{AB_{ki}} \right) + k_{AB_{ki}}^* \left(1 - \bar{v}_{AB_{ki}}^* \right) \right] + \\ & k_{Ak}^* \left(1 - \bar{v}_{Ak}^* \right) + \sum_{i=1}^{N_B} k_{AB_{ki}}^{**} B_i \left(1 - \bar{v}_{AB_{ki}}^{**} \right) \end{aligned} \quad (5.2.85)$$

$$\begin{aligned} \frac{d \Lambda_k}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \omega_{AA_{ij}} \bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \Lambda_i \Lambda_j + \sum_{i=1}^{N_A} k_{Ai}^* v_{AA_{ik}}^* \bar{v}_{Ai}^* \Lambda_i \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* v_{AA_{ij}}^* \bar{v}_{AA_{ij}}^* \Lambda_i \Lambda_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ij}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\ & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left[k_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ij}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ij}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \Lambda_i \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^{**} B_j \left(v_{AB_{ij}}^{**} \bar{v}_{AB_{ij}}^{**} \Lambda_i + v_{BAA_{ji}}^{**} \bar{v}_{BAA_{ji}}^{**} A_i \right) + \frac{\Lambda_{Fk}(t) - \Lambda_k}{\tau} - R_{VL} \Lambda_k \end{aligned} \quad (5.2.86)$$

$$\begin{aligned} \frac{d \bar{P}}{dt} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \bar{\omega}_{AA_{ij}} \Lambda_i \Lambda_j + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} B_i B_j + \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BA_{ji}}^{**} \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} A_i B_j + \frac{\bar{P}_F(t) - \bar{P}}{\tau} - R_{VL} \bar{P} \end{aligned} \quad (5.2.87)$$

A integração deste sistema de equações diferenciais ordinárias, em conjunto com o balanço das espécies reactivas anteriormente definido, ao longo das características pretendidas permite calcular \bar{P} para um tempo t escolhido. A condição inicial para a distribuição de graus de polimerização é dada por:

$$\bar{P}_{|t=0} = \bar{P}(\alpha_0, \xi_0, \varphi_0) \quad (5.2.88)$$

Da condição inicial fazem parte os valores de partida $\alpha_0, \xi_0, \varphi_0$ que devem ser encontrados de forma a atingir os valores finais pretendidos $\alpha(t), \xi(t), \phi(t)$. Quando se pretende atingir como valores finais $\alpha(t) = \mathbf{1}_{N_A}, \xi(t) = \mathbf{1}_{N_X}, \phi(t) = \mathbf{1}_{N_V}$ deve também ser $\xi_0 = \mathbf{1}_{N_A}, \varphi_0 = \mathbf{1}_{N_V}$ porque as características relativas a estes parâmetros são constantes. Relativamente a α_0 , existe também sempre a solução $\alpha_0(\alpha(t) = \mathbf{1}_{N_A}) = \mathbf{1}_{N_A}$ que no entanto só é válida antes da gelificação. Depois da gelificação, é necessário encontrar iterativamente (por resolução de um sistema com as N_A incógnitas) a solução com significado físico.

A obtenção da distribuição de graus de polimerização é feita através da inversão da transformada discreta, tal como foi descrito no primeiro capítulo. Os momentos da distribuição podem ser também obtidos por integração de um sistema de equações diferenciais ordinárias ao longo das características por geração de leis de conservação similares às anteriores mas agora para as derivadas de \bar{P} de acordo com a equação (5.2.3). As equações dos momentos que de seguida são apresentadas aparecem escritas numa notação vectorial, conveniente sob o ponto de vista da sua programação numérica:

$$\lambda(\delta_1 + \dots + \delta_{N_A}, \delta_1 + \dots + \delta_{N_X}, \delta_1 + \dots + \delta_{N_V}) = \frac{\partial \dots \partial \bar{P}}{\partial(\log \alpha_1) \dots \partial(\log \alpha_{N_A}) \partial(\log \xi_1) \dots \partial(\log \xi_{N_X}) \dots \partial(\log \varphi_1) \dots \partial(\log \varphi_{N_V})} (1_{N_A}, 1_{N_X}, 1_{N_V}) \quad (5.2.89)$$

Desta forma, para cada tipo de grupo, quando a sua componente no vector respectivo for $\delta_i = 0$, significa que não se está a calcular o momento relativamente a esse grupo. Por outro lado, se $\delta_i = 1$ então o momento calculado diz também respeito ao grupo referido. A soma das diversas componentes identifica o grau do momento.

Com base nesta definição, da derivação da equação (5.2.77) em ordem a $\log \alpha_k$, resulta a equação de velocidade para os momentos de primeira ordem relativamente aos grupos reactivos:

$$\begin{aligned} R_{\lambda(\delta_k, 0)} = \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \alpha_k} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k, 0)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \lambda(\delta_j, 0) - A_j) + \right. \\ & \left. \frac{\omega_{AAA_{ijk}} \bar{\omega}_{AA_{ij}}}{2} \varphi_{AA_{ij}} \lambda(\delta_i, 0) \lambda(\delta_j, 0) \right] + \\ & \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k, 0)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{A_i}^* - 1) + v_{AA_{ik}}^* \bar{v}_{A_i}^* \lambda(\delta_i, 0) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ijk}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\ & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* A_j \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k, 0)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AA_{ij}}^* - 1) + v_{AAA_{ijk}}^* \bar{v}_{AA_{ij}}^* \lambda(\delta_i, 0) \right] + \\ & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left\{ \frac{\partial \lambda(\delta_k, 0)}{\partial \log \alpha_i} [k_{AB_{ij}} (\varphi_{AB_{ij}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} - 1) + k_{AB_{ij}}^* (\bar{v}_{AB_{ij}}^* - 1)] + \lambda(\delta_i, 0) [k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} + \right. \\ & \left. \omega_{ABA_{ijk}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABA_{ijk}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^*] \right\} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^* B_j \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k, 0)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} - 1) + \right. \\ & \left. \lambda(\delta_i, 0) v_{ABA_{ijk}}^{**} \bar{v}_{AB_{ij}}^{**} + A_i v_{BA_{ji}}^{**} \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} \right] \end{aligned} \quad (5.2.90)$$

Da inserção da expressão (5.2.90) na equação de balanço material respectiva a cada momento (que constituem pseudo-espécies químicas) resulta um sistema de equações diferenciais (quasi-lineares) de derivadas parciais:

$$\frac{\partial \lambda(\delta_k, 0)}{\partial t} = R_{\lambda(\delta_k, 0)} + \frac{\lambda_F(\delta_k, 0) - \lambda(\delta_k, 0)}{\tau} - R_{V_L} \lambda(\delta_k, 0) \quad k = 1, N_A \quad (5.2.91)$$

Mais uma vez, e como foi demonstrado no primeiro capítulo, estas equações podem também ser resolvidas pelo método das características, com a particularidade destas serem as mesmas definidas anteriormente para a distribuição de graus de polimerização. Ao longo dessas características, verificam-se as relações:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda(\delta_k, 0, 0)}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \omega_{AA_{ijk}} \bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \lambda(\delta_i, 0, 0) \lambda(\delta_j, 0, 0) + \\ & \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* v_{AA_{ik}}^* \bar{v}_{A_i}^* \lambda(\delta_i, 0, 0) + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* v_{AA_{ijk}}^* \bar{v}_{AA_{ij}}^* \lambda(\delta_i, 0, 0) A_j + \\ & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^{**} B_j \left(v_{AB_{ijk}}^{**} \bar{v}_{AB_{ij}}^{**} \lambda(\delta_i, 0, 0) + v_{BAA_{jk}}^{**} \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} A_i \right) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ijk}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j \\ & + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left[k_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ijk}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ijk}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \lambda(\delta_i, 0, 0) \\ & + \frac{\lambda_F(\delta_i, 0, 0) - \lambda(\delta_i, 0, 0)}{\tau} - R_{V_L} \lambda(\delta_i, 0, 0) \end{aligned} \quad (5.2.92)$$

Com um tratamento perfeitamente equivalente são obtidos os momentos de primeira ordem para os produtos de reacção bem como todos os momentos de ordens superiores. A sequência é sempre a derivação da equação (5.2.77) em ordem aos parâmetros desejados, seguido da resolução dos sistemas de equações diferenciais de derivadas parciais pelo método das características, que são as mesmas da distribuição de graus de polimerização. Para não tornar demasiado extensa a apresentação, não serão representadas as equações relativas aos momentos dos grupos de ligação. A sua obtenção é perfeitamente análoga aos casos já descritos.

Uma das grandes vantagens do tratamento apresentado reside no facto de se obterem sistemas de equações fechados para os momentos. Quer isto dizer que equações para momentos de uma ordem n envolvem sempre momentos de ordem n ou inferior, mas nunca superior. O método dos momentos, que posteriormente será abordado, requer a imposição de uma condição

de fecho artificial, facto que como se verá pode ter implicações importantes nas previsões obtidas.

$$\begin{aligned}
 R_{\lambda(0,\delta_n)} &= \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \xi_n} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \left[\frac{\partial \lambda(0,\delta_n)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \lambda(\delta_j,0) - A_j) + \right. \\
 &\quad \left. \frac{\omega_{AA_{ij}} \bar{\omega}_{AA_{ij}}}{2} \varphi_{AA_{ij}} \lambda(\delta_i,0) \lambda(\delta_j,0) \right] + \\
 &\quad \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* \left[\frac{\partial \lambda(0,\delta_n)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{A_i}^* - 1) + v_{AX_{im}}^* \bar{v}_{A_i}^* \lambda(\delta_i,0) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ij}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\
 &\quad \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* A_j \left[\frac{\partial \lambda(0,\delta_n)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AA_{ij}}^* - 1) + v_{AA_{ij}}^* \bar{v}_{AA_{ij}}^* \lambda(\delta_i,0) \right] + \\
 &\quad \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left\{ \frac{\partial \lambda(0,\delta_n)}{\partial \log \alpha_i} \left[k_{AB_{ij}} (\varphi_{AB_{ij}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} - 1) + k_{AB_{ij}}^* (\bar{v}_{AB_{ij}}^* - 1) \right] + \lambda(\delta_i,0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \omega_{AB_{ij}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ij}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \right\} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^* B_j \left[\frac{\partial \lambda(0,\delta_n)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} - 1) + \right. \\
 &\quad \left. \lambda(\delta_i,0) v_{AB_{ij}}^{**} \bar{v}_{AB_{ij}}^{**} + A_i v_{BA_{ji}}^{**} \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} \right]
 \end{aligned} \tag{5.2.93}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\lambda(0,\delta_m)}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \omega_{AA_{ij}} \bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \lambda(\delta_i,0) \lambda(\delta_j,0) + \\
 &\quad \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* v_{AX_{im}}^* \bar{v}_{A_i}^* \lambda(\delta_i,0) + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* v_{AA_{ij}}^* \bar{v}_{AA_{ij}}^* \lambda(\delta_i,0) A_j + \\
 &\quad \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ij}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\
 &\quad \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left[k_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ij}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ij}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \lambda(\delta_i,0) \\
 &\quad + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^{**} B_j \left(v_{AB_{ij}}^{**} \bar{v}_{AB_{ij}}^{**} \lambda(\delta_i,0,0) + v_{BA_{ji}}^{**} \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} A_i \right) \\
 &\quad + \frac{\lambda_F(0,\delta_m) - \lambda(0,\delta_m)}{\tau} - R_{V_L} \lambda(0,\delta_m)
 \end{aligned} \tag{5.2.94}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda(\delta_k+\delta_l,0)} &= \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \alpha_k \partial \log \alpha_l} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \left\{ \frac{\partial \lambda(\delta_k+\delta_l,0)}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \lambda(\delta_j,0) - A_j \right) + \right. \\
&\bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \left[\frac{\omega_{AA_{ijk}} \omega_{AA_{ijl}}}{2} \lambda(\delta_i,0) \lambda(\delta_j,0) + \lambda(\delta_i+\delta_k,0) \lambda(\delta_j+\delta_l,0) + \right. \\
&\lambda(\delta_j,0) \left(\omega_{AA_{ijk}} \lambda(\delta_i+\delta_l,0) + \omega_{AA_{ijl}} \lambda(\delta_i+\delta_k,0) \right) \left. \right] \left. \right\} + \\
&\sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k+\delta_l,0)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{A_i}^* - 1) + \right. \\
&\bar{v}_{A_i}^* \left(v_{AA_{ik}}^* \lambda(\delta_i+\delta_l,0) + v_{AA_{il}}^* \lambda(\delta_i+\delta_k,0) + v_{AA_{ik}}^* v_{AA_{il}}^* \lambda(\delta_i,0) \right) \left. \right] + \\
&\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ijk}} \omega_{BB_{ijl}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\
&\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* A_j \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k+\delta_l,0)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AA_{ij}}^* - 1) + \right. \\
&\bar{v}_{AA_{ij}}^* \left(v_{AA_{ijk}}^* \lambda(\delta_i+\delta_k,0) + v_{AA_{ijl}}^* \lambda(\delta_i+\delta_l,0) + v_{AA_{ijk}}^* v_{AA_{ijl}}^* \lambda(\delta_i,0) \right) \left. \right] + \\
&\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left\{ \frac{\partial \lambda(\delta_k+\delta_l,0)}{\partial \log \alpha_i} \left[k_{AB_{ij}} \left(\varphi_{AB_{ij}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} - 1 \right) + k_{AB_{ij}}^* (\bar{v}_{AB_{ij}}^* - 1) \right] + \right. \\
&\lambda(\delta_i+\delta_k,0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{ABA_{ijl}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABA_{ijl}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \\
&\lambda(\delta_i+\delta_l,0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{ABA_{ijk}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABA_{ijk}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \\
&\lambda(\delta_i,0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{ABA_{ijk}} \omega_{ABA_{ijl}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABA_{ijk}}^* v_{ABA_{ijl}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \left. \right\} \\
&+ \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^* B_j \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k+\delta_l,0)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} - 1) + A_i v_{BA_{ijk}}^{**} v_{BA_{ijl}}^{**} \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} + \right. \\
&\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} \left(\lambda(\delta_i+\delta_k,0) v_{BA_{ijl}}^{**} + \lambda(\delta_i+\delta_l,0) v_{BA_{ijk}}^{**} + v_{BA_{ijk}}^{**} v_{BA_{ijl}}^{**} \lambda(\delta_i,0) \right) \left. \right]
\end{aligned} \tag{5.2.95}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda(0, \delta_n + \delta_m)} &= \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \xi_n \partial \log \xi_m} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \left\{ \frac{\partial \lambda(0, \delta_n + \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \lambda(\delta_j, 0) - A_j \right) + \right. \\
&\bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \left[\frac{\omega_{AA_{ij}n} \omega_{AA_{ij}m}}{2} \lambda(\delta_i, 0) \lambda(\delta_j, 0) + \lambda(\delta_i, \delta_m) \lambda(\delta_j, \delta_n) + \right. \\
&\lambda(\delta_j, 0) \left(\omega_{AA_{ij}n} \lambda(\delta_i, \delta_m) + \omega_{AA_{ij}m} \lambda(\delta_i, \delta_n) \right) \left. \right] \left. \right\} + \\
&\sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* \left[\frac{\partial \lambda(0, \delta_n + \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{A_i}^* - 1) + \right. \\
&\bar{v}_{A_i}^* \left(v_{AX_m}^* \lambda(\delta_i, \delta_m) + v_{AX_n}^* \lambda(\delta_i, \delta_n) + v_{AX_m}^* v_{AX_n}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) \left. \right] + \\
&\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ij}n} \omega_{BB_{ij}m} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\
&\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* A_j \left[\frac{\partial \lambda(0, \delta_n + \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AA_{ij}}^* - 1) + \right. \\
&\bar{v}_{AA_{ij}}^* \left(v_{AA_{ij}n}^* \lambda(\delta_i, \delta_m) + v_{AA_{ij}m}^* \lambda(\delta_i, \delta_n) + v_{AA_{ij}n}^* v_{AA_{ij}m}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) \left. \right] + \\
&\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left\{ \frac{\partial \lambda(0, \delta_n + \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} \left[k_{AB_{ij}} \left(\varphi_{AB_{ij}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} - 1 \right) + k_{AB_{ij}}^* (\bar{v}_{AB_{ij}}^* - 1) \right] + \right. \\
&\lambda(\delta_i, \delta_m) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ij}n} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ij}n}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \\
&\lambda(\delta_i, \delta_n) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ij}m} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ij}m}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \\
&\lambda(\delta_i, 0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ij}n} \omega_{AB_{ij}m} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ij}n}^* v_{AB_{ij}m}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \left. \right\} \\
&+ \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^{**} B_j \left[\frac{\partial \lambda(0, \delta_n + \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} (\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} - 1) + A_i v_{BAX_{jn}}^{**} v_{BAX_{jm}}^{**} \bar{v}_{B_{ji}}^{**} + \right. \\
&\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} \left(\lambda(\delta_i, \delta_m) v_{AB_{ij}n}^{**} + \lambda(\delta_i, \delta_n) v_{AB_{ij}m}^{**} + v_{AB_{ij}n}^{**} v_{AB_{ij}m}^{**} \lambda(\delta_i, 0) \right) \left. \right]
\end{aligned}
\tag{5.2.96}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda(\delta_k, \delta_m)} &= \frac{\partial \bar{R}_p}{\partial \log \alpha_k \partial \log \xi_m} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \left\{ \frac{\partial \lambda(\delta_k, \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \lambda(\delta_j, 0) - A_j \right) + \right. \\
&\bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \left[\frac{\omega_{AA_{ijm}} \omega_{AA_{ijk}}}{2} \lambda(\delta_i, 0) \lambda(\delta_j, 0) + \omega_{AA_{ijk}} \lambda(\delta_i, 0) \lambda(\delta_j, \delta_m) \right. \\
&\left. \left. + \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) \left(\lambda(\delta_j, \delta_m) + \omega_{AA_{ijm}} \lambda(\delta_j, 0) \right) \right] \right\} + \\
&\sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k, \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{v}_{A_i}^* - 1 \right) + \right. \\
&\bar{v}_{A_i}^* \left(v_{AA_{ik}}^* \lambda(\delta_i, \delta_m) + v_{AX_{im}}^* \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) + v_{AX_{im}}^* v_{AA_{ik}}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) \left. \right] + \\
&\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ijm}} \omega_{BB_{ijk}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\
&\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* A_j \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k, \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{v}_{AA_{ij}}^* - 1 \right) + \right. \\
&\bar{v}_{AA_{ij}}^* \left(v_{AA_{ijk}}^* \lambda(\delta_i, \delta_m) + v_{AA_{ijm}}^* \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) + v_{AA_{ijk}}^* v_{AA_{ijm}}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) \left. \right] + \\
&\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left\{ \frac{\partial \lambda(\delta_k, \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} \left[k_{AB_{ij}} \left(\varphi_{AB_{ij}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} - 1 \right) + k_{AB_{ij}}^* \left(\bar{v}_{AB_{ij}}^* - 1 \right) \right] + \right. \\
&\lambda(\delta_i, \delta_m) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ijk}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ijk}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \\
&\lambda(\delta_i + \delta_k, 0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ijm}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ijm}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \\
&\left. \lambda(\delta_i, 0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ijm}} \omega_{AB_{ijk}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ijm}}^* v_{AB_{ijk}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \right\} \\
&+ \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^{**} B_j \left[\frac{\partial \lambda(\delta_k, \delta_m)}{\partial \log \alpha_i} \left(\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} - 1 \right) + A_i v_{BA_{jik}}^{**} v_{BA_{jim}}^{**} \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} + \right. \\
&\left. \bar{v}_{AB_{ij}}^{**} \left(\lambda(\delta_i, \delta_m) v_{AB_{ijk}}^{**} + \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) v_{AB_{ijm}}^{**} + v_{AB_{ijm}}^{**} v_{AB_{ijk}}^{**} \lambda(\delta_i, 0) \right) \right]
\end{aligned}
\tag{5.2.97}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda(\delta_k + \delta_l, 0)}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \left[\frac{\omega_{AA_{ijk}} \omega_{AA_{ijl}}}{2} \lambda(\delta_i, 0) \lambda(\delta_j, 0) + \right. \\
& \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) \lambda(\delta_j + \delta_l, 0) + \lambda(\delta_j, 0) \left(\omega_{AA_{ijk}} \lambda(\delta_i + \delta_l, 0) + \omega_{AA_{ijl}} \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) \right) \Big] + \\
& \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* \bar{v}_{A_i}^* \left(v_{AA_{ik}}^* \lambda(\delta_i + \delta_l, 0) + v_{AA_{il}}^* \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) + v_{AA_{ik}}^* v_{AA_{il}}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) + \\
& \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ijk}} \omega_{BB_{ijl}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\
& \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* A_j \bar{v}_{AA_{ij}}^* \left(v_{AA_{ijk}}^* \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) + v_{AA_{ijl}}^* \lambda(\delta_i + \delta_l, 0) + v_{AA_{ijk}}^* v_{AA_{ijl}}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) + \\
& \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left\{ \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{ABA_{ijk}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABA_{ijk}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \right. \\
& \lambda(\delta_i + \delta_l, 0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{ABA_{ijl}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABA_{ijl}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \\
& \left. \lambda(\delta_i, 0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{ABA_{ijk}} \omega_{ABA_{ijl}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABA_{ijk}}^* v_{ABA_{ijl}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^{**} B_j \left[\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} \left(\lambda(\delta_i + \delta_k, 0) v_{ABA_{ijk}}^{**} + \lambda(\delta_i + \delta_l, 0) v_{ABA_{ijl}}^{**} + \right. \right. \\
& \left. v_{ABA_{ijk}}^{**} v_{ABA_{ijl}}^{**} \lambda(\delta_i, 0) \right) + A_i v_{BA_{ijk}}^{**} v_{BA_{ijl}}^{**} \bar{v}_{BA_{ij}}^{**} \Big] + \\
& \frac{\lambda_F(\delta_k + \delta_l, 0) - \lambda(\delta_k + \delta_l, 0)}{\tau} - R_{V_L} \lambda(\delta_k + \delta_l, 0)
\end{aligned}
\tag{5.2.98}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda(0, \delta_n + \delta_m)}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \left[\frac{\omega_{AA_{ij}n} \omega_{AA_{ij}m}}{2} \lambda(\delta_i, 0) \lambda(\delta_j, 0) + \right. \\
& \lambda(\delta_i, \delta_m) \lambda(\delta_j, \delta_n) + \lambda(\delta_j, 0) \left(\omega_{AA_{ij}n} \lambda(\delta_i, \delta_m) + \omega_{AA_{ij}m} \lambda(\delta_i, \delta_n) \right) \Big] \\
& \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* \bar{v}_{A_i}^* \left(v_{AX_{im}}^* \lambda(\delta_i, \delta_m) + v_{AX_{in}}^* \lambda(\delta_i, \delta_n) + v_{AX_{in}}^* v_{AX_{im}}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) \\
& \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ij}n} \omega_{BB_{ij}m} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\
& \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* A_j \bar{v}_{AA_{ij}}^* \left(v_{AA_{ij}n}^* \lambda(\delta_i, \delta_m) + v_{AA_{ij}m}^* \lambda(\delta_i, \delta_n) + v_{AA_{ij}n}^* v_{AA_{ij}m}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) + \\
& \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left\{ \lambda(\delta_i, \delta_m) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ij}n} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ij}n}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \right. \\
& \lambda(\delta_i, \delta_n) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ij}m} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ij}m}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \\
& \left. \lambda(\delta_i, 0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{AB_{ij}n} \omega_{AB_{ij}m} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{AB_{ij}n}^* v_{AB_{ij}m}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^{**} B_j \left[\bar{v}_{AB_{ij}}^{**} \left(\lambda(\delta_i, \delta_m) v_{AB_{ij}n}^{**} + \lambda(\delta_i, \delta_n) v_{AB_{ij}m}^{**} + v_{AB_{ij}n}^{**} v_{AB_{ij}m}^{**} \lambda(\delta_i, 0) \right) + \right. \\
& \left. A_i v_{BAX_{jin}}^{**} v_{BAX_{jim}}^{**} \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} \right] + \frac{\lambda_F(0, \delta_n + \delta_m) - \lambda(0, \delta_n + \delta_m)}{\tau} - R_{V_L} \lambda(0, \delta_n + \delta_m)
\end{aligned}
\tag{5.2.99}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda(\delta_k, \delta_m)}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}} \bar{\omega}_{AA_{ij}} \varphi_{AA_{ij}} \left[\frac{\omega_{AA_{ijm}} \omega_{AA_{ijk}}}{2} \lambda(\delta_i, 0) \lambda(\delta_j, 0) + \right. \\
& \omega_{AA_{ijk}} \lambda(\delta_i, 0) \lambda(\delta_j, \delta_m) + \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) \left(\lambda(\delta_j, \delta_m) + \omega_{AA_{ijm}} \lambda(\delta_j, 0) \right) \Big] + \\
& \sum_{i=1}^{N_A} k_{A_i}^* \bar{v}_{A_i}^* \left(v_{AA_{ik}}^* \lambda(\delta_i, \delta_m) + v_{AX_{im}}^* \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) + v_{AX_{im}}^* v_{AA_{ik}}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) + \\
& \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} k_{BB_{ij}} \omega_{BB_{ijm}} \omega_{BBA_{ijk}} \bar{\omega}_{BB_{ij}} \varphi_{BB_{ij}} B_i B_j + \\
& \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} k_{AA_{ij}}^* A_j \bar{v}_{AA_{ij}}^* \left(v_{AA_{ijk}}^* \lambda(\delta_i, \delta_m) + v_{AA_{ijm}}^* \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) + v_{AA_{ijk}}^* v_{AA_{ijm}}^* \lambda(\delta_i, 0) \right) + \\
& \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} B_j \left\{ \lambda(\delta_i, \delta_m) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{ABA_{ijk}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABA_{ijk}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \right. \\
& \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{ABX_{ijm}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABX_{ijm}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] + \\
& \left. \lambda(\delta_i, 0) \left[k_{AB_{ij}} \varphi_{AB_{ij}} \omega_{ABX_{ijm}} \omega_{ABA_{ijk}} \bar{\omega}_{AB_{ij}} + k_{AB_{ij}}^* v_{ABX_{ijm}}^* v_{ABA_{ijk}}^* \bar{v}_{AB_{ij}}^* \right] \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} k_{AB_{ij}}^* B_j \left[\bar{v}_{AB_{ij}}^* \left(\lambda(\delta_i, \delta_m) v_{ABA_{ijk}}^{**} + \lambda(\delta_i + \delta_k, 0) v_{ABX_{ijm}}^{**} + v_{ABX_{ijm}}^{**} v_{ABA_{ijk}}^{**} \lambda(\delta_i, 0) \right) \right. \\
& \left. A_i \bar{v}_{BA_{ji}}^{**} v_{BAA_{ijk}}^{**} v_{BAX_{ijm}}^{**} \right] + \frac{\lambda_F(\delta_k, \delta_m) - \lambda(\delta_k, \delta_m)}{\tau} - R_{V_L} \lambda(\delta_k, \delta_m)
\end{aligned}
\tag{5.2.100}$$

5.3 POLIMERIZAÇÕES RADICARES COM TRANSFERÊNCIA AO POLÍMERO: APLICAÇÃO AO ACETATO DE VINILO

Nas décadas de 60 e 70 publicaram-se numerosos estudos sobre a polimerização radicalar do acetato de vinilo, sendo de salientar os trabalhos pioneiros de Stockmayer *et al.* (1961), Stein (1964), Graessley e Mittelhauser (1967) e Graessley *et al.* (1969). O objectivo destes trabalhos era a quantificação relativa dos principais mecanismos cinéticos da polimerização: transferência ao monómero, transferência ao polímero e polimerização da ligação dupla terminal. A complexidade do mecanismo completo desta polimerização obrigou à realização de experiências em condições muito particulares nomeadamente baixas velocidades de polimerização. Deste modo podiam considerar-se desprezáveis os passos de iniciação e terminação e eram válidas as condições de aplicação de modelos matemáticos aproximados, baseados na teoria de Bamford e Tompa (1954).

Este estudo foi depois estendido a sistemas em solução já com maiores velocidades de polimerização. São de salientar nesta área os trabalhos de Nagasubramanian e Graessley (1970a e 1970b) e Chatterjee *et al.* (1977a e 1977b). As características particulares do novo sistema químico bem como a consideração da polimerização em reactor fechado e reactor contínuo, obrigou à formulação de novos modelos matemáticos, específicos para este sistema, mas sempre baseados na teoria de Bamford e Tompa. A estes modelos estão sempre subjacentes uma série de aproximações matemáticas que tornam pouco rigorosas as estimativas de parâmetros cinéticos produzidas neste âmbito. O mesmo tipo de razões estão na base de previsões pouco realistas (previsão de gelificação não observada) para reactor contínuo.

A polimerização do acetato de vinilo foi realizada por Baade *et al.* (1982) em condições completamente diferentes das referidas anteriormente. Neste caso foi usado um iniciador de decomposição rápida o que torna dominantes as etapas de iniciação e terminação. Este facto obriga à consideração de modelos matemáticos com inclusão destas etapas como foi feito por exemplo por Taylor e Reichert (1985). Mais uma vez, aproximações matemáticas, nomeadamente a necessidade de uma condição de fecho para os momentos, estão na base de previsões por vezes pouco realistas deste tipo de modelos.

Recentemente, Tobita (1994a e 1994b) aplicou um novo modelo baseado no método de Monte Carlo, à polimerização do acetato de vinilo. Apesar de não considerar algumas das aproximações anteriormente usadas (considera a existência de polirradicais por exemplo) este método mantém algumas aproximações (polimerização dominada pelas reacções de transferência) que o tornam inválido quando se usam elevadas velocidades de polimerização.

Para além disso, o modelo apresentado para reactor contínuo é de estado estacionário, não permitindo portanto a análise em período transitório, o que, como se verá, pode ser de importância fundamental.

O método estequiométrico permite fazer uma análise rigorosa da polimerização do acetato de vinilo. Neste caso, não é necessário considerar nenhuma das hipóteses simplificativas que estão na base de tratamentos anteriores, para além de eliminar também a necessidade da consideração do estado pseudo-estacionário para a concentração de radicais, que é comum a todos os modelos anteriores. No trabalho aqui apresentado serão comparados resultados experimentais obtidos por diversos autores em diferentes condições experimentais com as previsões do método estequiométrico e dos modelos anteriormente referidos. Numa primeira fase, esta comparação tem como objectivo demonstrar que nem sempre são válidos os pressupostos com que foram aplicados anteriormente alguns modelos, nomeadamente no que diz respeito ao facto de serem desprezáveis os processos de iniciação e terminação.

Na análise dos valores dos parâmetros cinéticos previstos até aqui para a polimerização do acetato de vinilo é notória uma grande dispersão. Praticamente, cada trabalho apresenta um valor diferente para o mesmo parâmetro. Uma das motivações deste trabalho é também produzir, tanto quanto possível, uma uniformização dos valores desses parâmetros cinéticos através da produção de novas estimativas aplicáveis em diferentes condições. Ficará também demonstrado que processos só mais recentemente considerados nas polimerizações radiculares, nomeadamente a terminação por radicais primários, têm um papel fundamental na explicação de resultados experimentais obtidos em condições muito particulares (baixa concentração de monómero). Uma das grandes vantagens do modelo estequiométrico é a facilidade com que são acrescentados novos processos no esquema cinético de base de uma polimerização.

5.3.1 Princípios químicos do mecanismo cinético de polimerização

O esquema cinético convencional para a polimerização radicalar do acetato de vinilo compreende de uma forma geral as seguintes etapas:

Iniciação.

Propagação.

Transferência ao monómero, polímero e solvente.

Polimerização da ligação dupla terminal.

Terminação.

Reacções de inibição.

Na etapa de iniciação, verifica-se primeiro a decomposição do iniciador com produção de radicais primários. No caso do AIBN verifica-se também a libertação de azoto, conforme foi já representado na figura 5.1.4.

A eficiência de conversão de iniciador em radicais primários não é geralmente de 100% dado que estes se envolvem em reacções secundárias de fragmentação com produção de novos radicais ou interagem com o solvente e outras espécies presentes no meio reaccional antes de iniciarem o monómero.

Numa etapa posterior, os radicais primários adicionam com o monómero como se representa na figura 5.3.1 para o caso do acetato de vinilo. Em termos de estereoespecificidade é geralmente aceite que esta adição é do tipo cabeça-cauda embora o processo seja dependente da estrutura do monómero e iniciador (radicais primários cianoisopropilo, por exemplo, originam sempre adição cabeça-cauda).

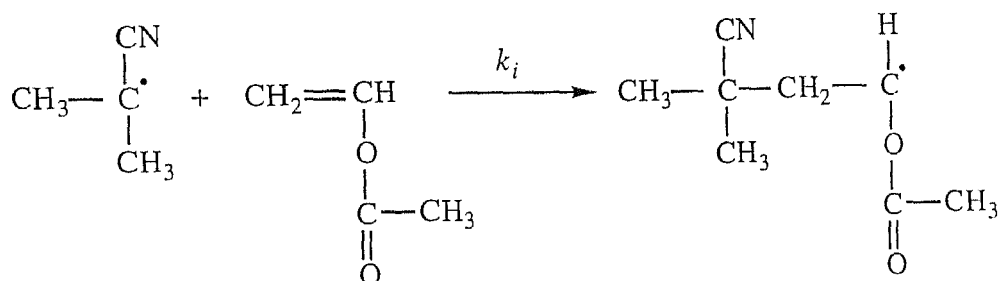


Figura 5.3.1 Reacção de iniciação do acetato de vinilo.

A etapa de propagação, consiste numa sequência de adições de macrorradicais (radicais não primários) à ligação dupla carbono-carbono do monómero como se representa na figura 5.3.2 para o acetato de vinilo:

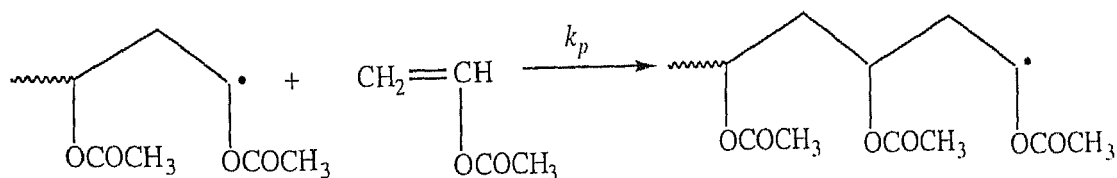


Figura 5.3.2 Reacção de propagação do acetato de vinilo.

A proporção de adição cabeça-cabeça no acetato de vinilo foi medida experimentalmente por um método químico (hidrólise do poliacetato de vinilo seguida da medida do número de unidades 1,2-glicol) e por NMR sugerindo ambos os métodos que a quantidade de adições cabeça-cabeça é relativamente reduzida (1-2%) embora a importância deste processo aumente com a temperatura.

Na polimerização do acetato de vinilo, a reacção de transferência ao monómero envolve um hidrogénio do grupo acetato de metilo presente no monómero, formando-se um macroradical suficientemente reactivo de modo a iniciar novamente a polimerização:

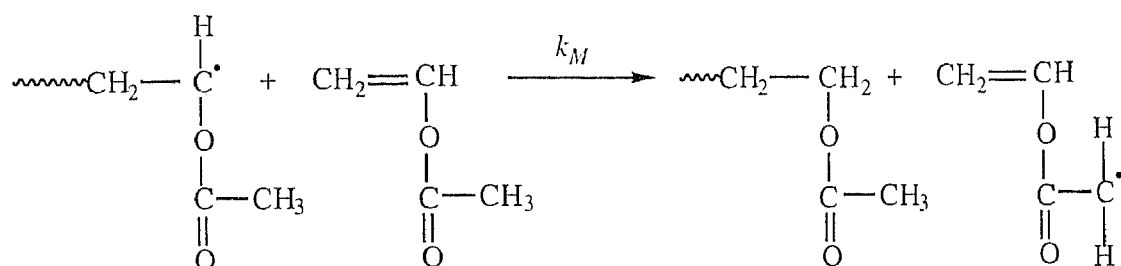


Figura 5.3.3 Reacção de transferência ao monómero na polimerização do acetato de vinilo.

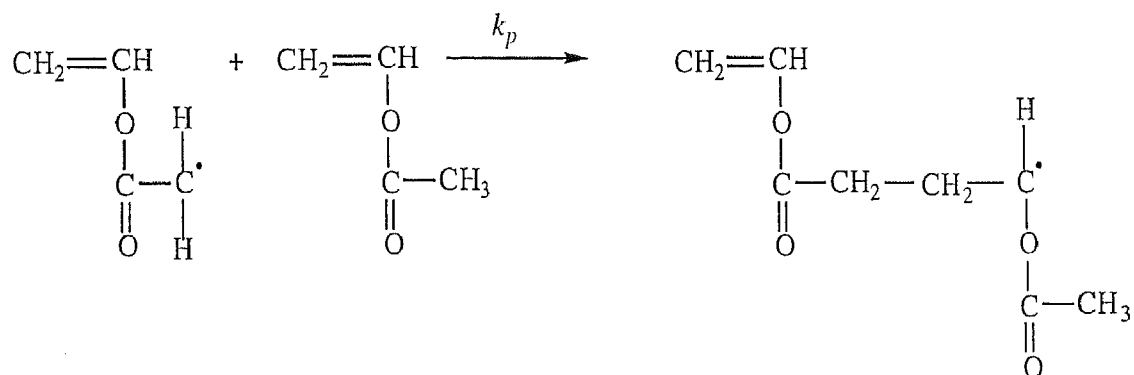


Figura 5.3.4 Reacção de propagação do radical resultante da transferência ao monómero na polimerização do acetato de vinilo.

Existem evidências experimentais (estudos cinéticos, químicos e análises por NMR) para considerar que a transferência ao monómero na polimerização do acetato de vinilo se verifica segundo este mecanismo sendo desprezável a transferência sobre outros hidrogénios do monómero. Esta reacção tem um papel fundamental na polimerização do acetato de vinilo pois para além de afectar o comprimento de cadeia macromolecular, dá origem à formação de macroradicais com uma ligação dupla terminal que como se verá posteriormente podem também sofrer uma reacção de adição por radicais livres.

A reacção de transferência ao solvente verifica-se quando um macroradical actua sobre um hidrogénio do solvente dando origem a um grupo saturado do lado da cadeia macromolecular e a um radical primário na molécula do solvente. Na figura 5.3.5 representa-se esta reacção com o *t*-butanol como solvente.

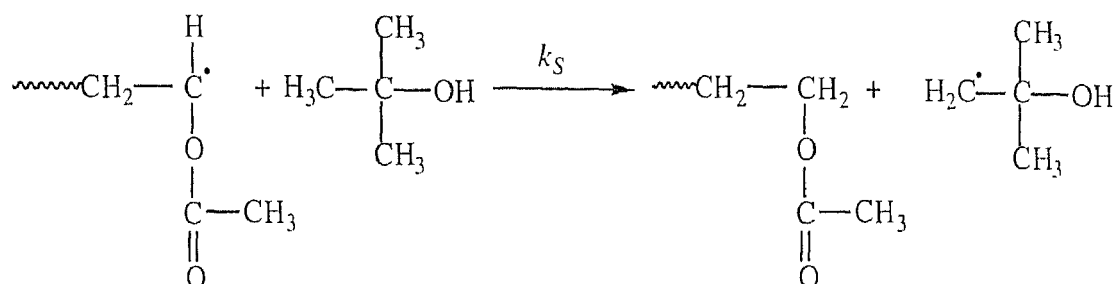


Figura 5.3.5 Reacção de transferência ao solvente (*t*-butanol) na polimerização do acetato de vinilo.

É conhecida a existência no poli acetato de vinilo (PVAc) de um número significativo de cadeias de ramificação. Esta ramificação pode ter origem em três processos diferentes dois dos quais envolvem reacções de transferência ao polímero enquanto outro está relacionado com a propagação da ligação dupla terminal. Um dos processos de transferência ao polímero verifica-se quando um macroradical actua sobre um dos hidrogénios do grupo acetato de metilo, como se representa na figura 5.3.6:

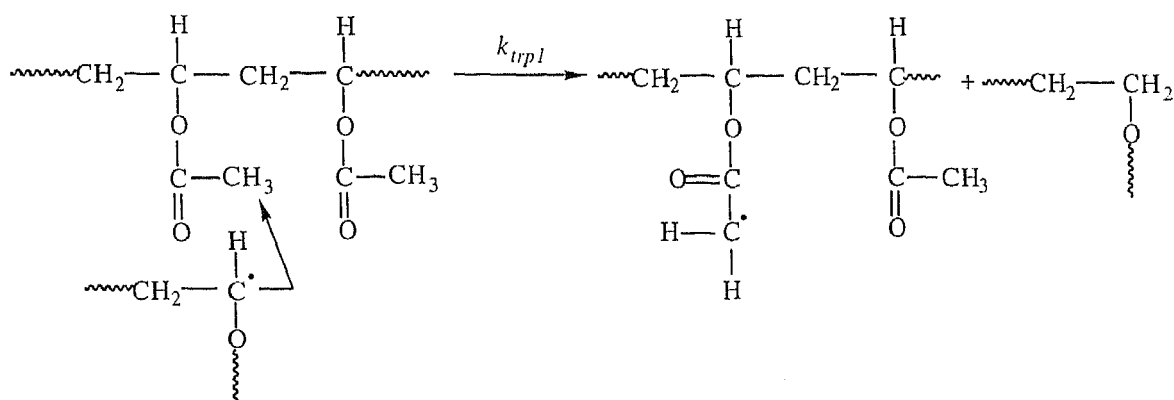


Figura 5.3.6 Transferência ao polímero sobre um hidrogénio do grupo acetato de metilo.

O ponto de ramificação formado designa-se de hidrolisável dado que a cadeia formada a partir do crescimento deste novo radical pode ser quebrada submetendo o polímero a um processo de hidrólise com obtenção de um polivinil-álcool (PVA) conforme a figura 5.3.7.

O outro processo de transferência ao polímero resulta da acção de um macroradical sobre um hidrogénio metilénico da cadeia macromolecular principal como está representado na

figura 5.3.8. O ramo produzido pelo crescimento a partir do novo radical formado diz-se não hidrolisável dado que quando se realiza a hidrólise do poliacetato de vinilo, estes ramos não são quebrados (ver figura 5.3.9). A presença de ramos hidrolisáveis no PVAc pode quantificar-se observando a redução na massa molecular quando se realiza a hidrólise seguida de reacetilação de amostras do polímero. De acordo com os mecanismos cinéticos aqui apresentados, neste processo, apenas os ramos devidos à transferência sobre o grupo acetato de metilo (hidrolisáveis) serão perdidos, pelo que, a comparação com as massas moleculares originais do polímero permite quantificar a fracção de ramos hidrolisáveis. A evidência de que o PVAc contém ramos não hidrolisáveis resulta do facto de no PVA existirem também ramos não hidrolisáveis. O estudo da ramificação no acetato de vinilo encontra-se descrito por exemplo em Graessley *et al.* (1969) e Nozakura *et al.* (1972) e, como será discutido posteriormente, permite fazer a estimacção das constantes cinéticas de transferência ao polímero.

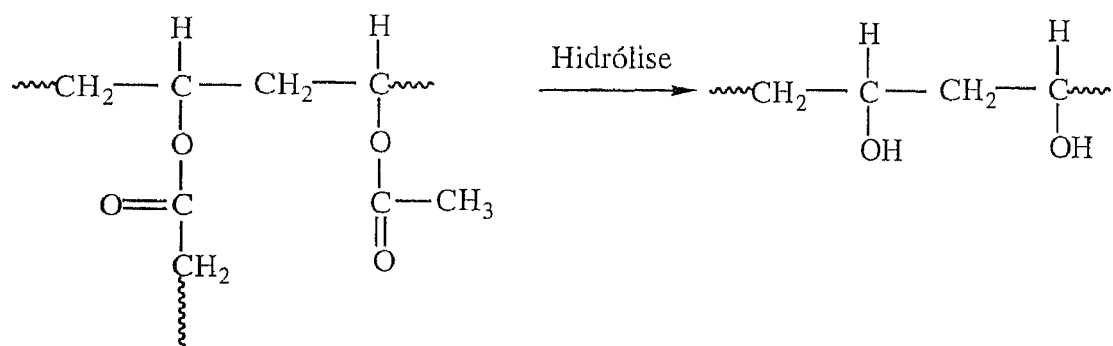


Figura 5.3.7 Quebra de uma cadeia hidrolisável por hidrólise do poliacetato de vinilo com produção de um polivinil-álcool.

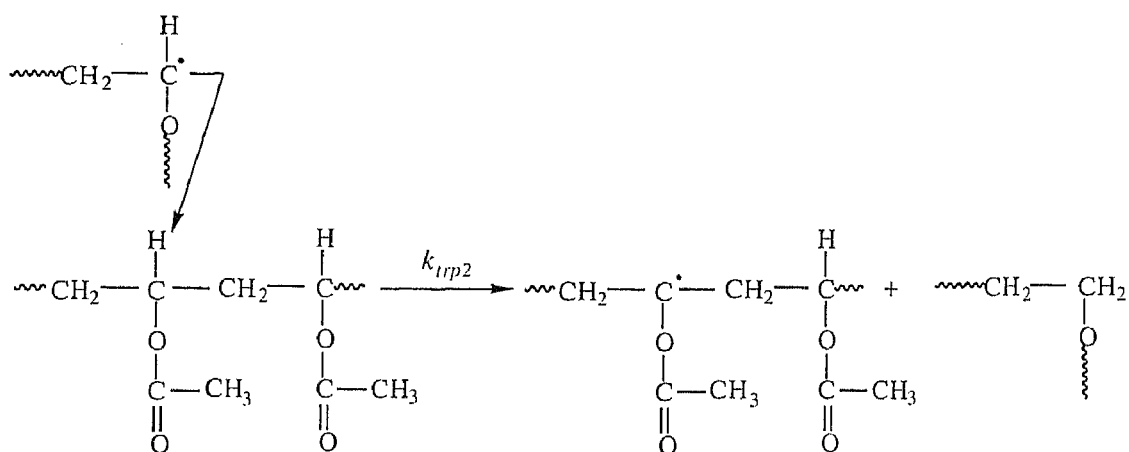


Figura 5.3.8 Transferência ao polímero sobre um hidrogénio metilénico.

Quando um macroradical actua sobre uma ligação dupla terminal formada na reacção de transferência ao monómero, forma-se também um ponto de ramificação na cadeia macromolecular conforme representado na figura 5.3.10.

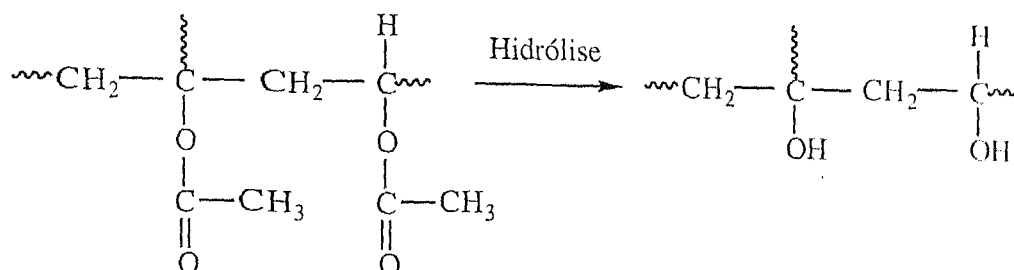


Figura 5.3.9 Ramos não hidrolisáveis no PVAc.

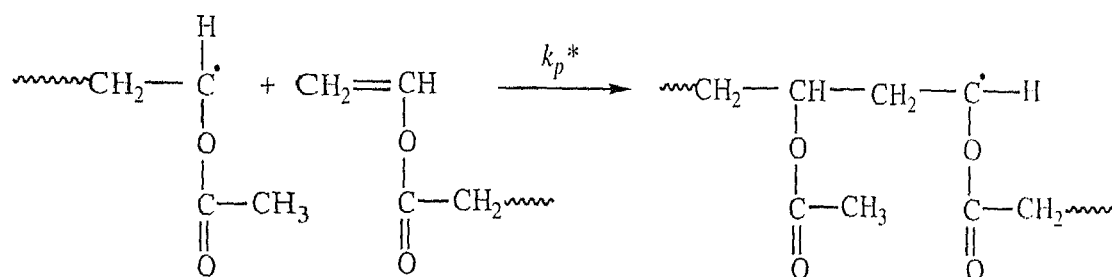


Figura 5.3.10 Propagação sobre a ligação dupla terminal com formação de um ponto de ramificação.

De acordo com os mecanismos cinéticos apresentados anteriormente, o ponto de ramificação produzido neste processo é hidrolisável uma vez que é possível quebrar a cadeia pela estrutura derivada do grupo acetato (Graessley *et al.*, 1969). O papel desta reacção na produção de PVAc é de reconhecida importância (Stein, 1964 e Graessley *et al.*, 1969) porque tem grande influência nas massas moleculares médias como se verificará no decorrer deste capítulo.

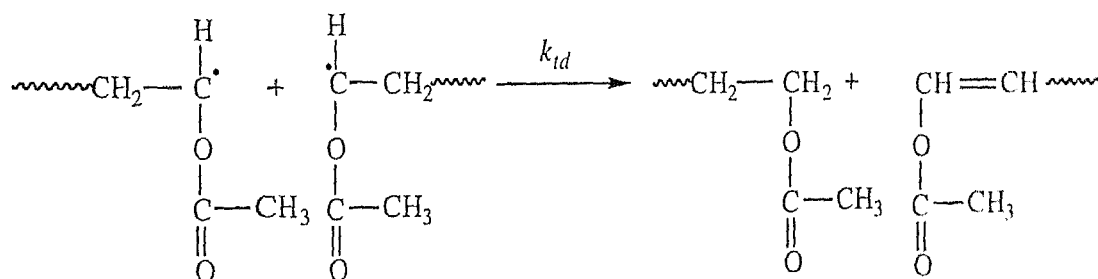


Figura 5.3.11 Terminação por dismutação na polimerização do VAc.

O mecanismo de terminação na polimerização do acetato de vinilo não reúne unanimidade entre os diversos autores que estudaram o assunto. Praticamente a totalidade dos

trabalhos existentes na modelização da polimerização do PVAc têm como pressuposto que a reacção de terminação se verifica por dismutação de macrorradicais, conforme representado na figura 5.3.11.

Este pressuposto é no entanto posto em causa (Moad e Solomon, 1995) porque se pensa que as primeiras investigações no assunto não tiveram adequadamente em conta os mecanismos de transferência ao monómero e polímero. Bamford *et al.* (1969) demonstrou usando a técnica da gelificação que a 25 C o mecanismo predominante na terminação do PVAc é a combinação. Este facto contraria a maioria dos trabalhos existentes nesta área dado que nunca foi detectada gelificação mesmo para conversões próximas da final. Por esta razão, mesmo em trabalhos relativamente recentes (Baade *et al.*, 1982, Taylor e Reichert, 1985) continua a assumir-se que a terminação se verifica por dismutação. De qualquer forma, a influência da terminação por combinação na produção do PVAc será analisada no decorrer deste trabalho.

É amplamente conhecido o papel de inibição ou retardação do oxigénio nas polimerizações por radicais livres. As reacções dos radicais centrados em átomos de carbono com oxigénio são extremamente rápidas (Moad e Solomon, 1995) sendo inicialmente formados radicais peróxido que podem captar um hidrogénio ou adicionar ao monómero (figura 5.3.12). O oxigénio para além de actuar sobre os radicais de propagação afectam também as espécies de iniciação pelo que é habitual realizar as polimerizações em refluxo de solvente ou sob uma atmosfera inerte (azoto por exemplo) de modo a eliminar a inibição ou retardação. O efeito observado pela presença de oxigénio depende da velocidade da adição dos radicais peróxido ao monómero dado que se esta reacção for lenta relativamente à propagação normal, então será observada inibição ou retardação.

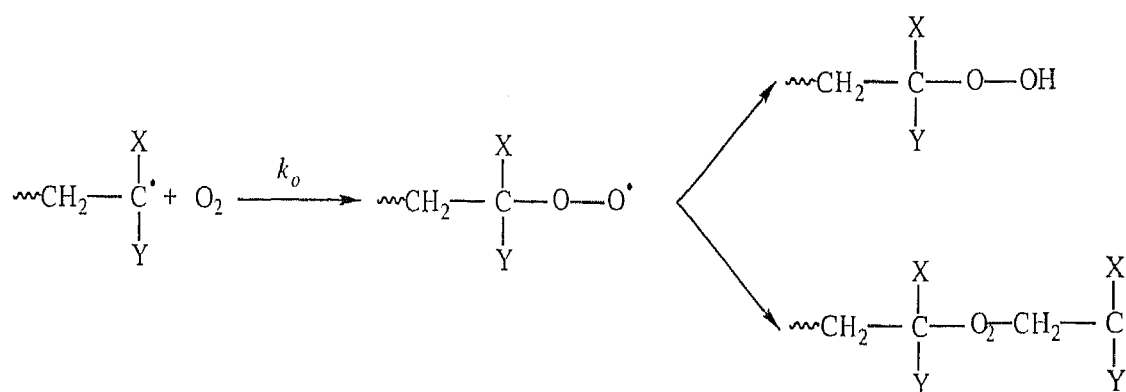


Figura 5.3.12 Acção do oxigénio sobre radicais livres centrados em átomos de carbono.

No caso da polimerização do VAc, a presença de oxigénio promove também as reacções de transferência de cadeia originando a diminuição das massas moleculares obtidas. A presença

de um inibidor (oxigénio, quinonas ou outras impurezas) aparece relatada em Nagasubramaniam e Graessley (1970) com observação de um período de inibição e diminuição das massas moleculares. Os resultados experimentais obtidos por estes autores serão analisados no decorrer deste capítulo com a simulação da polimerização pelo método estequiométrico na presença de inibidor.

5.3.2 Análise preliminar da polimerização do acetato de vinilo: influência dos diversos parâmetros do mecanismo cinético.

Nesta secção é feita a análise qualitativa da produção do PVAc efectuando diversas simulações pelo modelo estequiométrico estabelecendo-se sempre que possível a comparação com os resultados obtidos com as simulações pelo método clássico. Deve entender-se esta análise como principalmente qualitativa, ou seja, não se pretende aqui reproduzir rigorosamente a polimerização do VAc mas apenas saber qual a influência de diversos parâmetros nas propriedades do PVAc produzido. A análise começará pelo caso meramente teórico do PVAc linear de modo a poder fazer comparações com o método clássico, nomeadamente no que diz respeito à aplicação do estado pseudo-estacionário. Gradativamente, serão introduzidos mecanismos mais complicados tais como transferência ao polímero e polimerização da ligação dupla terminal no esquema cinético considerado (o método clássico deixa de ter validade), sendo analisada a sensibilidade do sistema a certos parâmetros, exclusivamente pelo método estequiométrico. Escolheu-se para base desta análise a polimerização do VAc em reactor fechado a 60 °C numa solução de *t*-butanol com razão molar inicial de solvente para monómero $S=2$ iniciada por AIBN ($I_0=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Considera-se válido à partida o conjunto de parâmetros cinéticos obtidos para este sistema por Graessley *et al.* (1977). Na tabela 5.3.1 estão descritos os grupos reactivos, compostos e produtos de reacção que serão de uma forma geral considerados na produção do PVAc, de acordo com os mecanismos cinéticos anteriormente apresentados. A consideração da totalidade ou não destes grupos (nomeadamente dos produtos de reacção) depende da pormenorização que se pretender para a descrição do sistema. O método estequiométrico e o programa de computador desenvolvido são suficientemente flexíveis de modo a retirar ou acrescentar facilmente grupos a este esquema cinético.

Na tabela 5.3.2 representa-se o conjunto global de reacções químicas que constituem o mecanismo da polimerização do VAc. Tomou-se para a constante cinética de propagação o valor absoluto $k_{pi} = 11700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ medido recentemente por Hutchinson *et al.* (1994) através da técnica de PLP (Pulsed-Laser Polymerization).

Os restantes parâmetros cinéticos foram calculados em relação a este valor absoluto de acordo com os valores propostos por Graessley *et al.* (1977) que são:

$$C_M = \frac{k_M}{k_{p1}} = 2.46 \times 10^{-4} \quad (5.3.1)$$

$$C_S = \frac{k_S}{k_{p1}} = 0.34 \times 10^{-4} \quad (5.3.2)$$

$$C_P = \frac{k_{Pns} + k_{Ps}}{k_{p1}} = 1.30 \times 10^{-4} \quad (5.3.3)$$

Tabela 5.3.1 Espécies químicas consideradas na polimerização por radicais livres do acetato de vinilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$) iniciada por um composto simétrico (R-R).

Espécies	Descrição	Fórmula
A ₁	Radical genérico	
A ₂	Centro de transferência não hidrolisável	$-\text{CH}(\text{OOCCH}_3)-\text{CH}_2-$
A ₃	Centro de transferência hidrolisável	$-\text{CH}(\text{OOCCH}_2)-\text{CH}_2-$
A ₄	Ligação dupla terminal	$\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_2-$
B ₁	Monómero	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$
B ₂	Radical primário	R·
B ₃	Iniciador	RR
B ₄	Solvente	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
X ₁	Monómero polimerizado	$-\text{CH}(\text{OOCCH}_3)-\text{CH}_2-$
X ₂	Fragmento de iniciador	R-
X ₃	Grupo terminal saturado	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-$
X ₄	Ramo não hidrolisável	$-\text{C}(\text{OOCCH}_3)\text{CH}_2-$
X ₅	Ramo hidrolisável	$-\text{CH}(\text{OOCCH}_2)-\text{CH}_2-$
X ₆	Ligação dupla terminal não reactiva	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}-$

$$K = \frac{k_{p2}^*}{k_{p1}} = 0.66 \quad (5.3.4)$$

$$L = k_{p1} \sqrt{\frac{2fk_d}{k_{td}}} = 2.22 \times 10^{-3} \text{ (dm}^3)^{1/2} \text{ (mol)}^{-1/2} \text{ s}^{-1} \quad (5.3.5)$$

Tabela 5.3.2 Mecanismo na polimerização por radicais livres do acetato de vinilo iniciada por AIBN.

Nome da reação	Equação química	Coefficientes estequiométricos transformados
Decomposição do iniciador	$B_3 \xrightarrow{k_{B3}^* = k_d} 2fB_2$ $k_d = 9.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad f = 0.5$	
Iniciação do monômero	$B_1 + B_2 \xrightarrow{k_{BB_{12}} = k'_{p1}} A_1 + A_3 + X_1 + X_2 + V_{BB_{12}}$ $k'_{p1} = 11700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\bar{V}_{BB_{12}} = \alpha_1 \alpha_3 \xi_1$ $\bar{V}_{BB_{21}} = \xi_2 \varphi_{BB_{21}}$
Iniciação da ligação dupla terminal	$A_4 + B_2 \xrightarrow{k_{AB_{42}} = k'_{p2}} A_1 + X_2 + X_5 + V_{AB_{42}}$ $k'_{p2} = 7722 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\bar{V}_{AB_{42}} = \alpha_1 \xi_5 / \alpha_4$ $\bar{V}_{BA_{24}} = \xi_2 \varphi_{BA_{24}}$
Propagação do monômero	$A_1 + B_1 \xrightarrow{k_{AB_{11}} = k_{p1}} X_1 + A_1 + A_2 + A_3 + V_{AB_{11}}$ $k_{p1} = 11700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\bar{V}_{AB_{11}} = \alpha_2 / \alpha_1$ $\bar{V}_{BA_{11}} = \alpha_1 \alpha_3 \xi_1 \varphi_{BA_{11}}$
Propagação da ligação dupla terminal	$A_1 + A_4 \xrightarrow{k_{AA_{14}} = k_{p2}^*} X_5 + A_1 + A_2 + V_{AA_{14}}$ $k_{p2}^* = 7722 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\bar{V}_{AA_{14}} = \alpha_2 / \alpha_1$ $\bar{V}_{AA_{41}} = \alpha_1 \xi_5 \varphi_{AA_{41}} / \alpha_4$
Transferência ao monômero	$A_1 + B_1 \xrightarrow{k_{AB_{11}}^{**} = k_M} X_1 + X_3 + A_1 + A_4$ $k_M = 2.88 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\bar{V}_{AB_{11}}^{**} = \xi_3 / \alpha_1$ $\bar{V}_{BA_{11}}^{**} = \alpha_1 \alpha_4 \xi_1$
Transferência ao solvente	$A_1 + B_4 \xrightarrow{k_{AB_{14}}^* = k_S} X_3 + B_2$ $k_S = 0.40 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\bar{V}_{AB_{14}}^* = \xi_3 / \alpha_1$
Transferência ao polímero num ramo não hidrolisável	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_{AA_{12}}^* = k_{Pns}} X_3 + X_4 + A_1$ $k_{Pns} = 0.76 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\bar{V}_{AA_{12}}^* = \xi_3 / \alpha_1$ $\bar{V}_{AA_{21}}^* = \alpha_1 \xi_4 / \alpha_2$
Transferência ao polímero num ramo hidrolisável	$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_{AA_{13}}^* = k_{Ps}} X_3 + X_5 + A_1$ $k_{Ps} = 0.76 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\bar{V}_{AA_{13}}^* = \xi_3 / \alpha_1$ $\bar{V}_{AA_{31}}^* = \alpha_1 \xi_5 / \alpha_3$
Terminação por dismutação	$A_1 + A_1 \xrightarrow{k_{AA_{11}}^* = k_{td}} X_3 + X_6$ $k_{td} = 2.5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\bar{V}_{AA_{11}}^* = \sqrt{\xi_3 \xi_6} / \alpha_1$

Admite-se neste mecanismo que as constantes cinéticas das reações de iniciação do monômero e ligação dupla terminal são iguais às das respectivas propagações. A validade destas hipóteses será discutida posteriormente.

Na figura 5.3.13 representam-se os valores para a conversão de monómero e a concentração total de radicais (primários e macrorradicais) obtidos pelo método estequiométrico (M.E.) e método clássico (M.C.). Os cálculos respectivos ao método clássico foram efectuados por integração das equações (5.1.26)-(5.1.28) em conjunto com o balanço ao monómero (5.1.5) sem fazer a habitual aproximação $1 + \frac{1}{v} + \theta \approx 1$. As curvas apresentadas não são afectadas pelas reacções de transferência ou polimerização da ligação dupla terminal dado que estas reacções não alteram o número total de radicais livres. Da observação desta figura, conclui-se que a concentração de radicais não permanece constante ao longo da polimerização não se verificando portanto em rigor o estado pseudo-estacionário. Nas condições desta simulação, a concentração total de radicais diminui com o tempo sendo portanto a velocidade de terminação superior à de iniciação.

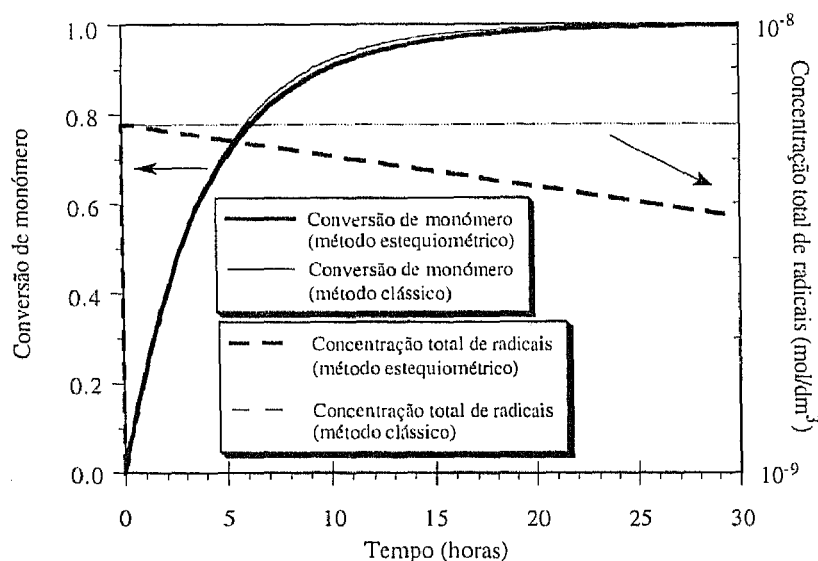


Figura 5.3.13 Conversão de monómero e concentração total de radicais em função do tempo na polimerização em reactor fechado do VAc (parâmetros cinéticos usados são os indicados no texto).

Na figura 5.3.14 estão representadas as massas moleculares médias (em número e peso) para o caso meramente teórico da polimerização do VAc na ausência de reacções de transferência e polimerização da ligação dupla terminal. As massas moleculares previstas pelo método estequiométrico são, nestas condições, superiores às do método clássico dado que a concentração de radicais calculada pelo primeiro modelo é inferior à do segundo. Este efeito

apresenta-se mais significativo para altas conversões de monómero como é claro na figura 5.3.15 em que são representadas as mesmas grandezas mas agora em função da conversão.

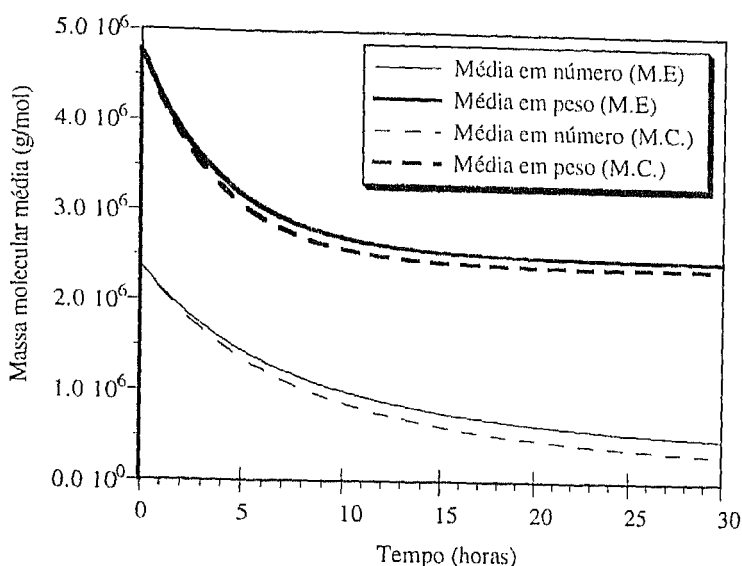


Figura 5.3.14 Massas moleculares médias de PVAc em função do tempo calculadas pelo método estequiométrico (M.E.) e método clássico (M.C.). Consideraram-se ausentes as reacções de transferência e a polimerização da ligação dupla terminal.

De modo a observar-se o efeito da reacção de transferência ao solvente nas propriedades do polímero, foi acrescentado este mecanismo ao caso mais simples considerado nas simulações anteriores. Este efeito pode observar-se na figura 5.3.16. Como seria de esperar, a presença de transferência ao solvente faz diminuir as massas moleculares médias obtidas dado que este mecanismo promove a saturação de cadeias activas impedindo-as desta forma de continuar o seu crescimento.

Quando se acrescenta a reacção de transferência ao monómero ao esquema cinético considerado anteriormente, observa-se pelas mesmas razões apresentadas para o caso da transferência ao solvente, uma diminuição das massas moleculares médias previstas (figura 5.3.17). Note-se que embora na reacção de transferência ao monómero se produza uma ligação dupla terminal, este aspecto não tem influência nesta análise dado que não se considera (por enquanto) a sua reacção de polimerização.

Os cálculos feitos pelo método estequiométrico com o mecanismo cinético que inclui transferência ao monómero e solvente foram também efectuados pelo método clássico (o mesmo não seria possível na presença de transferência ao polímero), encontrando-se na tabela

5.3.3 a comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos. Graficamente, a comparação entre os dois métodos é praticamente imperceptível verificando-se uma aproximação muito grande entre os resultados obtidos relativamente à comparação feita na ausência de reacções de transferência (figura 5.3.14). A explicação desta aproximação reside no facto de nas condições desta simulação, a polimerização passar a ser dominada pelas reacções de transferência quando estas são introduzidas no mecanismo cinético. De uma forma simples, este facto pode ser constatado calculando o inverso do comprimento de cadeia cinético $1/\nu = \frac{k_{td}R}{k_p M} = 3.60 \times 10^{-5}$ e comparando-o com $\theta = C_M + C_S \frac{S}{M} = 3.14 \times 10^{-4}$.

Tabela 5.3.3 Comparação entre as massas moleculares médias de PVAc calculadas pelo método estequiométrico e método clássico. Mecanismo cinético com transferência ao monómero e solvente (cálculos com os parâmetros apresentados no texto).

Conversão	\bar{M}_n (g/mol)		\bar{M}_w (g/mol)	
	Método Estequiométrico	Método Clássico	Método Estequiométrico	Método Clássico
0.80	1.9045×10^5	1.8902×10^5	3.9615×10^5	3.9405×10^5
0.85	1.8241×10^5	1.7960×10^5	3.8602×10^5	3.8247×10^5
0.90	1.7034×10^5	1.6818×10^5	3.7308×10^5	3.7060×10^5
0.99	1.2145×10^5	1.1755×10^5	3.4635×10^5	3.4384×10^5

Se considerarmos a propagação da ligação dupla terminal resultante da reacção de transferência ao monómero, verifica-se uma alteração substancial nas propriedades previstas para o PVAc (figura 5.3.18). Este facto é facilmente justificável se atendermos a que esta reacção promove a ramificação do polímero por introdução de ramos hidrolisáveis. Note-se que este processo faz aumentar significativamente a massa molecular média em número porque contribui para a diminuição do número total de moléculas no sistema.

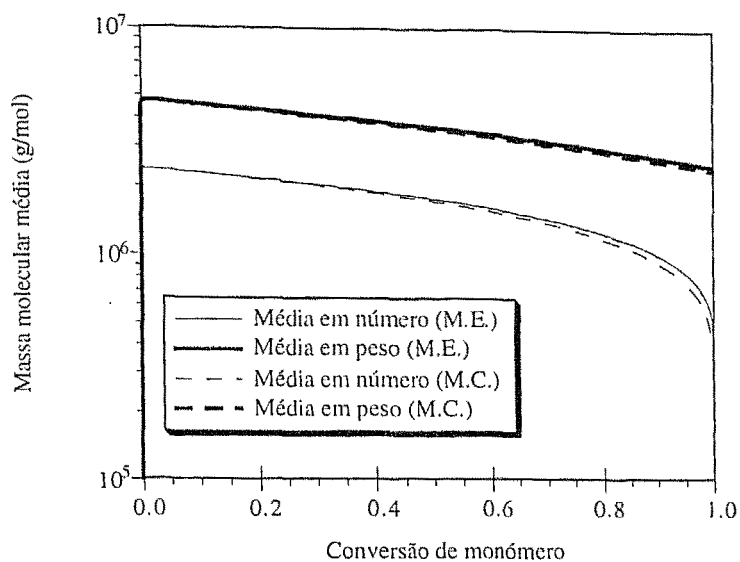


Figura 5.3.15 Massas moleculares médias de PVAc em função da conversão calculadas pelo método estequiométrico (M.E.) e método clássico (M.C.). Consideraram-se ausentes as reacções de transferência e a polimerização da ligação dupla terminal.

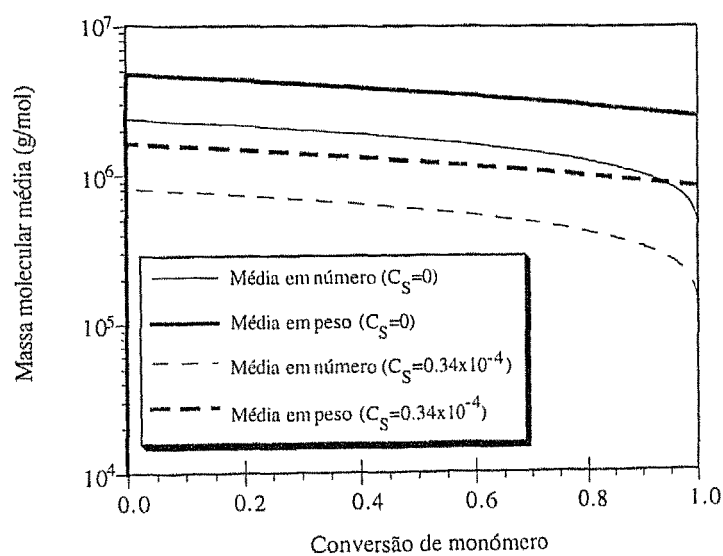


Figura 5.3.16 Comparação entre massas moleculares médias de PVAc calculadas pelo método estequiométrico na ausência e presença ($C_S = 0.34 \times 10^{-4}$) da reacção de transferência ao solvente.

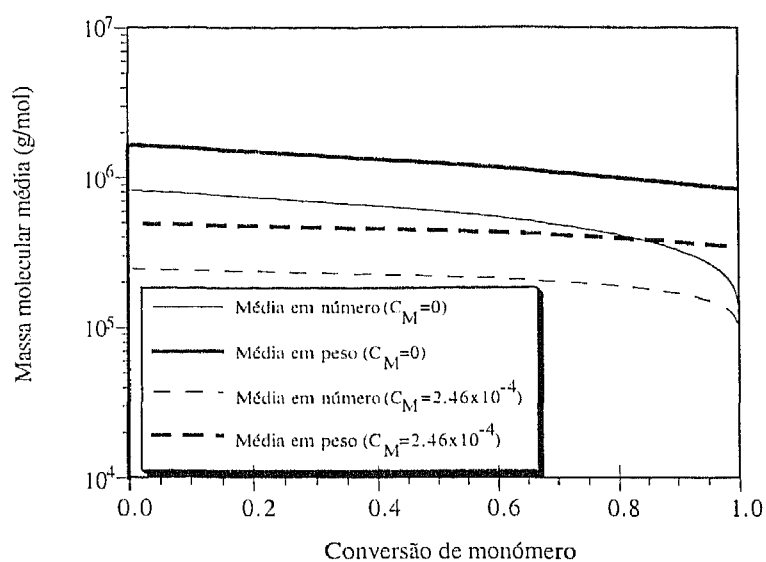


Figura 5.3.17 Comparação entre massas moleculares médias de PVAc calculadas método estequiométrico na ausência e presença ($C_M = 2.46 \times 10^{-4}$) da reação de transferência ao monômero.

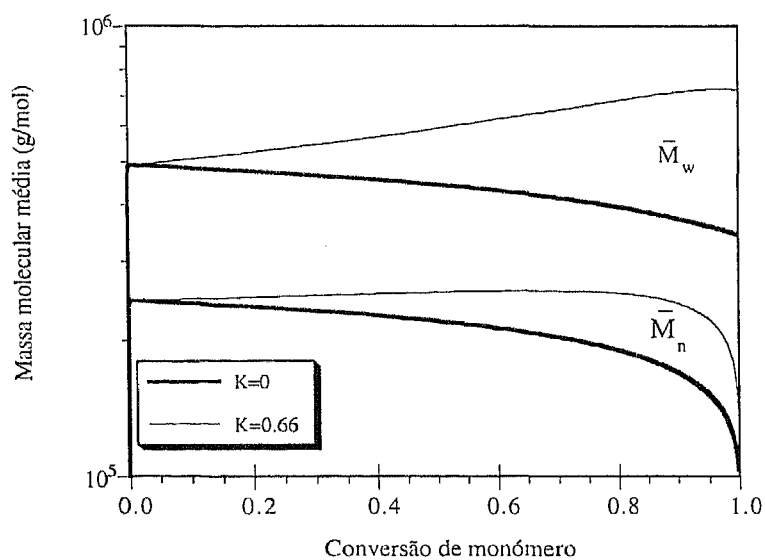


Figura 5.3.18 Comparação entre massas moleculares médias de PVAc calculadas método estequiométrico na ausência e presença ($K = 0.66$) de polimerização da ligação dupla terminal.

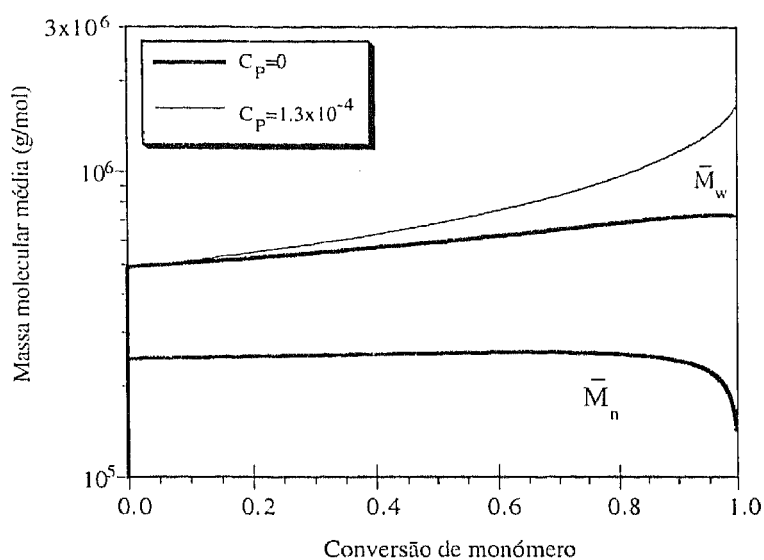


Figura 5.3.19 Comparação entre massas moleculares médias de PVAc calculadas pelo método estequiométrico na ausência e presença ($C_p = 1.30 \times 10^{-4}$) de transferência ao polímero.

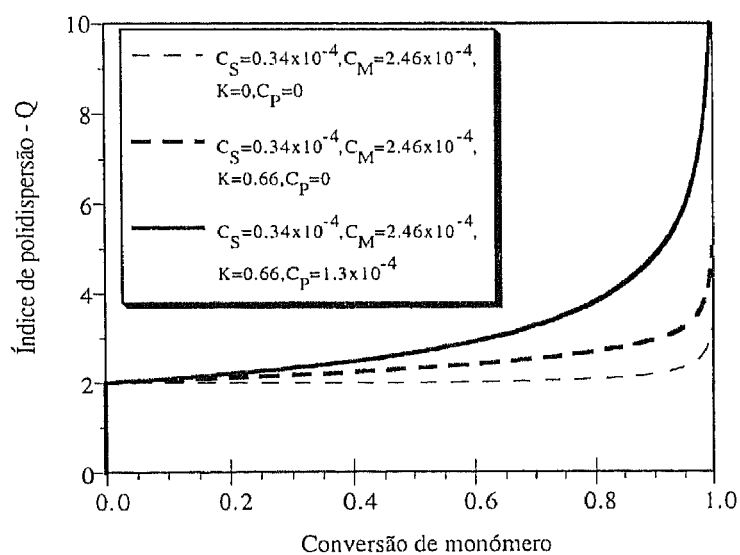


Figura 5.3.20 Índice de polidispersão do PVAc em função da conversão de monômero para diferentes mecanismos cinéticos.

Para o mecanismo real da polimerização do VAc ficar completo falta apenas adicionar ao anterior as reacções de transferência ao polímero. Na figura 5.3.19 pode observar-se o efeito deste processo nas massas moleculares médias previstas para o PVAc. A massa molecular média em peso tem um aumento significativo devido à combinação de cadeias com criação de pontos de ramificação (hidrolisáveis ou não). No entanto, e contrariamente à polimerização da ligação dupla terminal, a transferência ao polímero não altera a massa molecular média em número porque o número total de moléculas do sistema permanece igual quando se verifica uma reacção desta natureza.

Na figura 5.3.20 representa-se o índice de polidispersão do PVAc em função da conversão, calculado considerando diferentes mecanismos cinéticos. Pode observar-se que quando se adiciona sucessivamente os mecanismos de polimerização da ligação dupla terminal e transferência ao polímero se verifica um aumento significativo da dispersão do polímero devido à formação de pontos de ramificação. Fica portanto claro que estes dois processos são fundamentais na descrição da polimerização do VAc não sendo por isso possível fazer simulações deste sistema com modelos que não os possam considerar. É o caso do método clássico em que não é considerada a transferência ao polímero (nomeadamente a possibilidade de formação de poliradicaís) bem como a polimerização da ligação dupla terminal dado o seu carácter específico deste sistema. Como será analisado na próxima secção, destas limitações resultou a necessidade de desenvolver modelos específicos para o caso do VAc.

5.3.3 Polimerização do acetato de vinilo: comparação do método estequiométrico com modelos anteriores e resultados experimentais.

Como ficou claro da secção anterior, o método clássico não é directamente aplicável à polimerização radicalar do acetato de vinilo devido à presença dos mecanismos de transferência ao polímero e polimerização da ligação dupla terminal. Por esta razão, os diversos trabalhos efectuados na modelização deste sistema passaram pelo desenvolvimento de modelos específicos que tivessem em conta estes fenómenos. Os parâmetros cinéticos que constam nas referências bibliográficas foram calculados por ajuste destes modelos aos resultados experimentais obtidos para a polimerização do VAc. Nesta secção será feita uma breve descrição dos principais modelos desenvolvidos até à data e também a sua comparação com o método estequiométrico em conjunto com os resultados experimentais obtidos por diversos autores. Como se pretende estabelecer uma comparação entre diferentes modelos, serão sempre usados os parâmetros cinéticos determinados previamente.

O primeiro modelo desenvolvido de modo a ter em conta simultaneamente a polimerização da ligação dupla terminal e transferência ao polímero aparece descrito por

Graessley *et al.* (1965). Trata-se de uma derivação do método de Bamford e Tompa (Bamford e Tompa, 1954) adaptada a este sistema particular e que não tem em conta as reacções de iniciação e terminação dado considerar apenas sistemas em que estes processos sejam desprezáveis relativamente às reacções de propagação e transferência (aplica-se apenas a sistemas com baixa velocidade de polimerização). Para além disso é feita a habitual aproximação da teoria clássica de que a concentração de radicais segue o estado pseudo-estacionário. O princípio deste método resume-se a escrever separadamente as equações diferenciais de balanço ao polímero morto e radicais, seguida da aplicação da transformada discreta de modo a obter as respectivas equações de balanço para os momentos. Para uma polimerização em massa resultam as seguintes equações (em função da conversão de monómero) para os três primeiros momentos:

$$\frac{d\lambda_0}{d\hat{X}} = C_M - K \frac{\lambda_0}{1 - \hat{X}} \quad (5.3.6)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\hat{X}} = 1 \quad (5.3.7)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\hat{X}} = \frac{2(1 - \hat{X} + K\hat{X})(1 - \hat{X} + K\hat{X} + C_P\lambda_2)}{(1 - \hat{X})[C_M(1 - \hat{X}) + C_P\hat{X}]} \quad (5.3.8)$$

Para além das aproximações já referidas, a obtenção destas equações só é possível admitindo uma condição de fecho para os momentos dado que as equações para momentos de uma determinada ordem envolvem momentos de ordem superior. Este tipo de aproximações restringe a aplicação do modelo a sistemas com elevado grau de polimerização.

Stein (1964a) tinha anteriormente estabelecido um modelo para a polimerização em massa do VAc mas em que os processos de transferência ao polímero e polimerização da ligação dupla terminal eram tidos em conta separadamente. O primeiro efeito, através de um método derivado da teoria de Bamford e Tompa, e o segundo a partir da teoria geral das policondensações não lineares de Stockmayer. O efeito global era tido como o produto dos dois processos isolados. A aplicação deste modelo aos dados experimentais obtidos na polimerização em massa do VAc a 60 °C com baixa concentração de iniciador ($I_0 \approx 1.0^{-5}$ mol/dm³ de modo a garantir uma baixa velocidade de polimerização) permitiu estabelecer uma primeira estimativa de C_M , K e C_P : $C_M = 1,9 \times 10^{-4}$, $K = 0.80$, $C_P = 1.8 \times 10^{-4}$ (Stein, 1964b). Graessley *et al.* aplicaram o seu modelo aos dados experimentais de Stein e concluíram que C_M e K deveriam ser os mesmos (dado que a expressão para a massa molecular média em número permanecia igual) mas de acordo com a sua expressão para a massa molecular média em peso, C_P deveria estar entre 1.3×10^{-4} e 1.4×10^{-4} . Esta nova estimativa não

é também concordante com a obtida através de um método químico por Schulz e Stein (Schulz e Stein, 1962) que indicava $C_P = 2.5 \times 10^{-4}$. Relativamente a C_M também não se verifica uma uniformidade nos valores apresentados nas diferentes referências bibliográficas. Assim, por exemplo Stockmayer *et al.* determinaram que a 60 C deveria ser $C_M = 2.5 \times 10^{-4}$ (Stockmayer *et al.*, 1961). A determinação de C_M faz-se medindo a massa molecular média em número inicial obtida a baixas velocidades de polimerização de modo a que seja aplicável a equação de Mayo com o termo relativo ao comprimento de cadeia cinético desprezável, pelo que, este valor é fortemente dependente por exemplo de outros agentes de transferência de cadeia existentes no sistema.

Graessley e Mittelhauser (1967) realizaram um novo conjunto de experiências na polimerização em massa do VAc (a baixa velocidade de polimerização) com o objectivo de fazer também o estudo da ramificação do PVAc, nomeadamente correlacionar o número médio de pontos de ramificação por molécula (calculados) com a viscosidade experimental do polímero. A gama de massas moleculares médias obtidas nestas experiências (\overline{M}_n medida por osmometria de membrana e \overline{M}_w por difracção da luz) foram as mesmas do trabalho de Stein o que permitiu estimar que os valores de C_M e K deveriam ser os mesmos, sofrendo C_P uma pequena reoptimização para $C_P = 1.2 \times 10^{-4}$. A comparação das viscosidades intrínsecas do polímero com o número médio de pontos de ramificação calculados através de um conjunto de equações desenvolvido por raciocínios semelhantes (incluindo as aproximações) às dos momentos para as massas moleculares (equações (5.3.6)-(5.3.8)), não permitiu obter uma concordância efectiva com o esperado pela teoria de Zimm e Kilb para sistemas polidispersos. Por esta razão, a validade do modelo desenvolvido para a previsão da estrutura ramificada do polímero foi questionada pelos próprios autores.

As dificuldades encontradas na previsão da estrutura ramificada do PVAc conduziram à obtenção de mais e melhor informação experimental acerca dessa estrutura bem como ao desenvolvimento de equações capazes de prever as grandezas experimentais medidas. Graessley *et al.* (1969) realizaram uma série de experiências nas quais foram produzidas amostras em massa de PVAc às temperaturas de 60 e 72 C. De modo a manter a polimerização controlada pelas reacções de transferência usaram sempre baixas concentrações de iniciador (a 60 C AIBN com concentração inicial 2×10^{-5} mol/dm³). Para as diferentes conversões obtidas, foram medidas as massas moleculares médias em número e peso (pelas técnicas de osmometria de membrana e difracção da luz respectivamente). Um facto importante a assinalar neste ponto é a revisão feita pelos autores relativamente aos valores das massas moleculares obtidas a 60 C. Esta revisão (baseada na reanálise das técnicas experimentais) origina uma diminuição das massas moleculares medidas relativamente aos valores apresentados no trabalho anterior (Graessley e Mittelhauser, 1967). Sendo assim, não se verifica uma concordância com os

valores obtidos por Stein o que origina um novo conjunto de parâmetros cinéticos C_M , K e C_P . Com base nos dados experimentais obtidos e no modelo proposto pelos autores foi calculado que a 60 C este conjunto de parâmetros deve valer $C_M=2.4 \times 10^{-4}$, $C_P=2.3 \times 10^{-4}$ e $K=0.66$. Sendo a 70 C $C_M=2.8 \times 10^{-4}$, $C_P=2.4 \times 10^{-4}$ e $K=0.82$.

Para além da medição de massas moleculares médias, neste trabalho foi também realizada a saponificação seguida de reacetilação de diversas amostras de PVAc. Como foi descrito anteriormente, este processo permite distinguir os ramos hidrolisáveis dos não hidrolisáveis o que constitui uma boa descrição da estrutura ramificada do polímero. Este processo foi aplicado apenas às amostras produzidas a 72 C. A medição das massas moleculares médias do polímero depois de sujeito a este processo em conjunto com as equações desenvolvidas para as prever permitiu obter a estimativa da fracção de pontos de ramificação hidrolisáveis r_h (considerado constante ao longo da conversão). A análise dos dados relativos à massa molecular média em número depois do processo de saponificação e reacetilação determinou $r_h = 0.63$ enquanto a mesma análise para a massa molecular média em peso deu $r_h = 0.75$. Os autores tentaram obter uma terceira estimativa para r_h usando os dados experimentais relativos à viscosidade intrínseca das amostras antes e depois de saponificação e reacetilação. No entanto, como foi admitido pelos autores, esta análise é ambígua dado que a viscosidade é afectada simultaneamente pela massa molecular e pelo grau de ramificação do polímero. Foram feitas correcções nos valores das viscosidades e desprezados pontos experimentais para calcular que $r_h = 0.70$ como o valor que melhor ajusta a estes valores experimentais.

Na figura 5.3.21 encontra-se representada a comparação entre os resultados experimentais obtidos a 60 C por Graessley *et al.* (1969) para as massas moleculares médias do PVAc e os valores calculados pelo método estequiométrico. Considerou-se o mecanismo completo de polimerização do VAc (tabela 5.3.2) e os mesmos parâmetros cinéticos calculados no trabalho original.

A mesma simulação foi feita usando o modelo proposto pelos autores do trabalho (equações (5.3.6)-(5.3.8)), verificando-se que a diferença das previsões entre os dois modelos é neste caso imperceptível graficamente. Este facto não é de estranhar dado que nas condições em que as experiências foram realizadas, a polimerização é nitidamente dominada pelas reacções de transferência sendo desprezáveis os efeitos de iniciação e terminação. A boa concordância com os resultados experimentais explica-se pelo facto dos parâmetros cinéticos usados terem sido optimizados precisamente sobre este conjunto de dados experimentais.

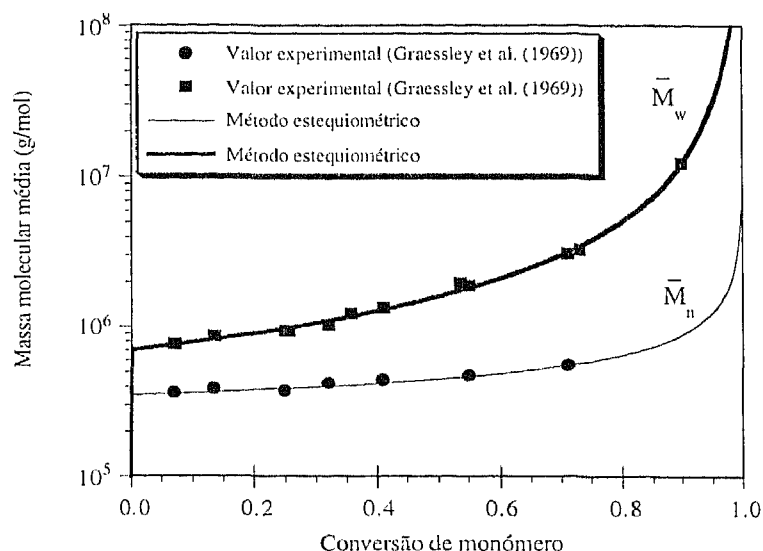


Figura 5.3.21 Comparação entre os resultados experimentais das massas moleculares médias de PVAc obtidos a 60 C por Graessley *et al.* (1969) e os valores previstos pelo método estequiométrico. Parâmetros cinéticos: $C_M=2.4 \times 10^{-4}$, $C_P=2.3 \times 10^{-4}$ e $K=0.66$.

A interpretação dos dados experimentais relativos ao número de pontos de ramificação feita no trabalho de Graessley *et al.* (1969) baseia-se em equações obtidas por raciocínios bastante indirectos (principalmente no caso da massa molecular média em peso) assentando para além disso no conjunto habitual de aproximações relativas à teoria clássica das polimerizações radiculares. O método estequiométrico permite realizar estas simulações sem ter de escrever equações particulares a este caso, mas sim de uma forma perfeitamente natural e quase automática. Este processo torna-se claro se pensarmos que a quebra das ligações saponificáveis tem implicações nos seguintes mecanismos:

A polimerização da ligação dupla terminal, processo que deve ser substituído por uma reacção entre dois grupos que não formam ligações entre si, ou seja, passa de uma reacção de tipo AA_{ij} com formação de ligação $V_{AA_{ij}}$ para AA_{ij}^* . É necessário atender ao facto do radical original continuar activo.

A transferência ao polímero num ramo saponificável continua a ser uma reacção do tipo AA_{ij}^* mas os coeficientes estequiométricos envolvidos são agora diferentes. É necessário atender a que o radical que ficaria originalmente no grupo acetato terá que ser quebrado dando origem a um radical pseudo-primário capaz de continuar a propagação.

Todas as constantes cinéticas conservam obviamente o seu valor original.

Na tabela 5.3.4 está representado o esquema cinético necessário à simulação do processo de saponificação+reacetilação do PVAc. Considerou-se que na reacção de transferência ao polímero num ramo hidrolisável se forma um pseudo-radical do tipo **B₂** dado ter-se considerado à partida a mesma reactividade deste radical relativamente à propagação. Para atribuir aos radicais formados uma natureza diferente basta adicionar um novo grupo ao esquema considerado (neste caso passaria a ser **B₅**).

Tabela 5.3.4 Mecanismo cinético na simulação do processo de saponificação+reacetilação do PVAc.

Nome da reacção	Equação química	Coefficientes estequiométricos transformados
Decomposição do iniciador	$B_3 \xrightarrow{k_{B_3}^* = k_d} 2fB_2$	
Iniciação do monómero	$B_1 + B_2 \xrightarrow{k_{BB_{12}} = k'_{p1}} A_1 + A_3 + X_1 + X_2 + V_{BB_{12}}$	$\bar{V}_{BB_{12}} = \alpha_1 \alpha_3 \xi_1$ $\bar{V}_{BB_{21}} = \xi_2 \phi_{BB_{21}}$
Iniciação da ligação dupla terminal	$A_4 + B_2 \xrightarrow{k_{AB_{42}}^* = k'_{p2}} A_1 + X_2 + X_5$	$\bar{V}_{AB_{42}}^* = \xi_5 / \alpha_4$ $\bar{V}_{BA_{24}}^* = \xi_2 \alpha_1$
Propagação do monómero	$A_1 + B_1 \xrightarrow{k_{AB_{11}} = k_{p1}} X_1 + A_1 + A_2 + A_3 + V_{AB_{11}}$	$\bar{V}_{AB_{11}} = \alpha_2 / \alpha_1$ $\bar{V}_{BA_{11}} = \alpha_1 \alpha_3 \xi_1 \phi_{BA_{11}}$
Propagação da ligação dupla terminal	$A_1 + A_4 \xrightarrow{k_{AA_{14}}^* = k_{p2}^*} X_5 + A_1$	$\bar{V}_{AA_{14}}^* = 1$ $\bar{V}_{AA_{41}}^* = \xi_5 / \alpha_4$
Transferência ao monómero	$A_1 + B_1 \xrightarrow{k_{AB_{11}}^{**} = k_M} X_1 + X_3 + A_1 + A_4$	$\bar{V}_{AB_{11}}^{**} = \xi_3 / \alpha_1$ $\bar{V}_{BA_{11}}^{**} = \alpha_1 \alpha_4 \xi_1$
Transferência ao solvente	$A_1 + B_4 \xrightarrow{k_{AB_{14}}^* = k_S} X_3 + B_2$	$\bar{V}_{AB_{14}}^* = \xi_3 / \alpha_1$
Transferência ao polímero num ramo não hidrolisável	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_{AA_{12}}^* = k_{pns}} X_3 + X_4 + A_1$	$\bar{V}_{AA_{12}}^* = \xi_3 / \alpha_1$ $\bar{V}_{AA_{21}}^* = \alpha_1 \xi_4 / \alpha_2$
Transferência ao polímero num ramo hidrolisável	$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_{AA_{13}}^* = k_{ps}} X_3 + X_5 + B_2$	$\bar{V}_{AA_{13}}^* = \xi_3 / \alpha_1$ $\bar{V}_{AA_{31}}^* = \xi_5 / \alpha_3$
Terminação por dismutação	$A_1 + A_1 \xrightarrow{k_{AA_{11}}^* = k_{td}} X_3 + X_6$	$\bar{V}_{AA_{11}}^* = \sqrt{\xi_3 \xi_6} / \alpha_1$

A introdução dos novos coeficientes estequiométricos no programa de computador permite obter de uma forma automática as propriedades do PVA resultante do processo de saponificação+reacetilação. Nas figuras 5.3.22 e 5.3.23 estão representadas as

comparações entre os valores experimentais e previstos pelo método estequiométrico das massas moleculares médias em número e peso antes e depois de saponificação+reacetilação. Verifica-se uma boa concordância entre os valores experimentais e previstos com o conjunto de parâmetros cinéticos propostos para 60 C.

A dificuldade encontrada em Graessley *et al.* (1969) para explicar estes resultados deve-se em parte ao tipo de aproximações que foi usado nas equações do modelo proposto por esses autores dado verificar-se que, por exemplo, a fracção de pontos de ramificação saponificáveis não permanece constante com a conversão ao contrário do que era considerado. Esse aspecto pode ser constatado através da figura 5.3.24 onde se observa a diminuição da fracção de pontos de ramificação saponificáveis ao longo da conversão que pode explicar-se devido à crescente importância da transferência ao polímero em relação à polimerização da ligação dupla terminal.

Como seria de esperar, as massas moleculares médias de PVAc medidas no mesmo trabalho para a temperatura de 72 C podem também ser previstas sem diferença assinalável pelo método estequiométrico e pelo modelo proposto pelos autores dadas as condições de domínio da transferência em que se realizaram as experiências. Na figura 5.3.25 encontra-se representada a comparação entre os valores experimentais e a previsão do método estequiométrico. Na figura 5.3.26 estão representadas as comparações entre as massas moleculares médias em peso obtidas por Stein (1964) e Graessley *et al.* (1969) com as previsões do método estequiométrico. As simulações foram efectuadas usando os dois conjuntos de parâmetros cinéticos obtidos por esses autores através do ajuste dos seus modelos aos respectivos dados experimentais, ou seja, para $C_M = 1.9 \times 10^{-4}$, $C_P = 1.8 \times 10^{-4}$, $K = 0.80$ para Stein e $C_M = 2.4 \times 10^{-4}$, $C_P = 2.3 \times 10^{-4}$, $K = 0.66$ para Graessley *et al.* à temperatura de 60 C.

O primeiro facto a assinalar é que as massas moleculares médias obtidas não pertencer à mesma gama de valores. Dadas as condições análogas em que se processaram as experiências, nomeadamente no que diz respeito à baixa quantidade de iniciador usada (de modo a garantir baixa velocidade de polimerização), fica estabelecido que os valores de C_i obtidos das duas experiências não podem ser coincidentes dado que o cálculo deste valor neste caso independente do modelo usado dependendo unicamente da massa molecular média inicial (equação de Mayo). Devia portanto verificar-se uma concordância nas gamas de massas moleculares obtidas, pelo menos para baixas conversões. A variação observada pode dever-se a problemas com os métodos usados na medição das massas moleculares ou ainda à imprevista presença de outro agente de transferência de cadeia. De qualquer forma, o valor previsto por Graessley *et al.* ($C_M = 2.4 \times 10^{-4}$) aproxima-se bastante da medição independente feita por Stockmayer *et al.* (1961): $C_M = 2.5 \times 10^{-4}$.

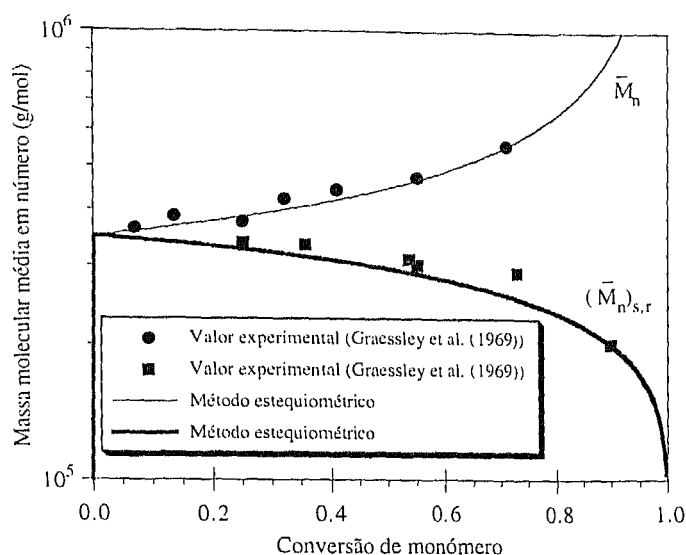


Figura 5.3.22 Comparação entre os resultados experimentais de Graessley *et al.* (1969) para as massas moleculares médias em número, antes (\bar{M}_n) e depois de saponificação+reacetilação ($(\bar{M}_n)_{s,r}$) com os valores previstos pelo método estequiométrico. Parâmetros cinéticos: $C_M = 2.4 \times 10^{-4}$, $C_P = 2.3 \times 10^{-4}$ e $K = 0.66$.

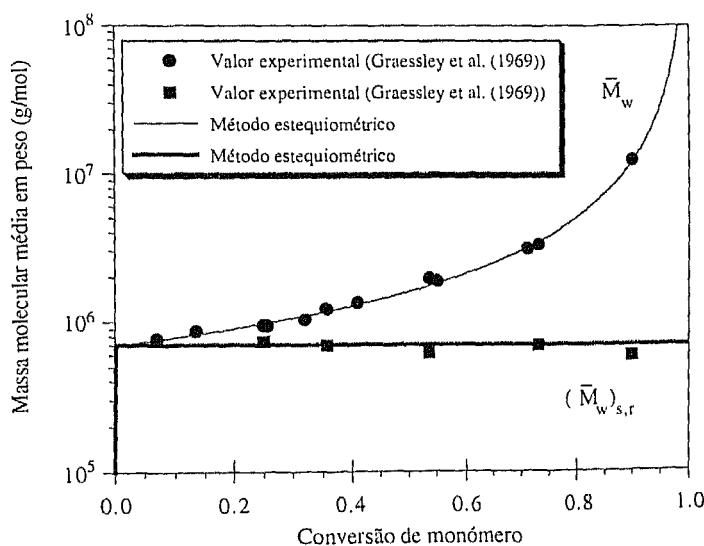


Figura 5.3.23 Comparação entre os resultados experimentais de Graessley *et al.* (1969) para as massas moleculares médias em peso, antes (\bar{M}_w) e depois de saponificação+reacetilação ($(\bar{M}_w)_{s,r}$) com os valores previstos pelo método estequiométrico. Parâmetros cinéticos: $C_M = 2.4 \times 10^{-4}$, $C_P = 2.3 \times 10^{-4}$ e $K = 0.66$.

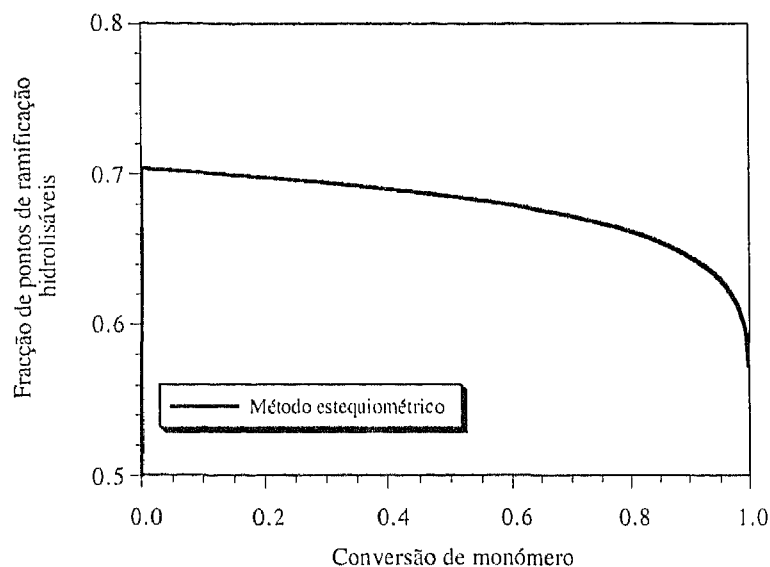


Figura 5.3.24 Variação da fração de pontos de ramificação saponificáveis durante polimerização do VAc prevista pelo método estequiométrico. Parâmetros cinéticos: $C_M=2.4 \times 10^{-4}$, $C_P=2.3 \times 10^{-4}$ e $K=0.66$.

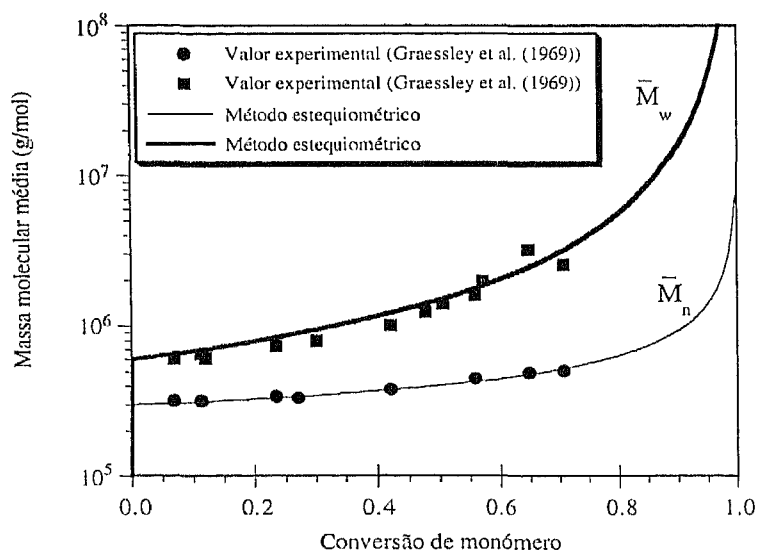


Figura 5.3.25 Comparação entre os resultados experimentais das massas moleculares médias de PVAc obtidos a 72 C por Graessley *et al.* (1969) e os valores previstos pelo método estequiométrico. Parâmetros cinéticos: $C_M=2.8 \times 10^{-4}$, $C_P=2.4 \times 10^{-4}$ e $K=0.82$.

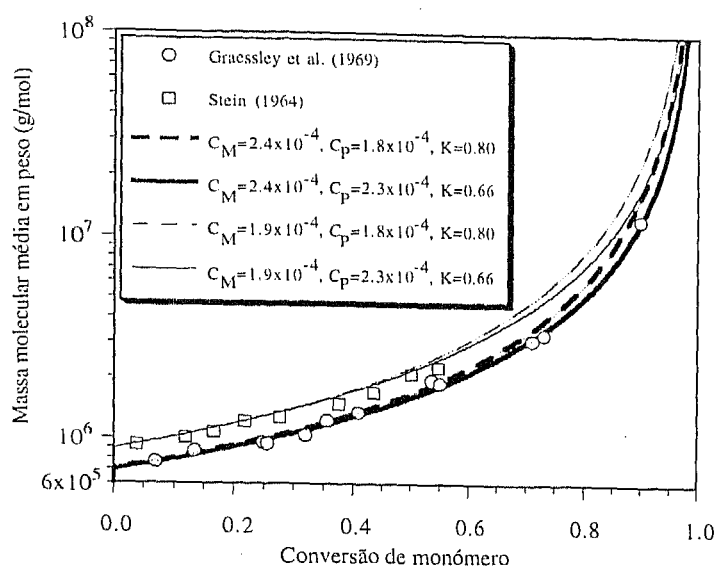


Figura 5.3.26 Comparação entre os resultados experimentais das massas moleculares médias em peso obtidas a 60 C por Stein (1964) e Graessley *et al.* (1969) e os valores previstos pelo método estequiométrico para diferentes conjuntos de parâmetros cinéticos.

De modo a analisar os efeitos de C_P e K sobre as previsões dos resultados experimentais foram feitas as simulações com os dois conjuntos de valores propostos, usando para cada experiência o respectivo valor de C_M univocamente previsto. A observação da figura 5.3.26 permite afirmar que para os dois conjuntos de dados experimentais, os parâmetros cinéticos calculados por Graessley *et al.* ($C_P = 2.3 \times 10^{-4}$, $K = 0.66$) apresentam um melhor ajuste relativamente aos valores de Stein. A explicação deste facto reside no carácter mais aproximado do modelo que Stein usou para fazer as suas previsões.

Relativamente às experiências que se acabaram de analisar pode afirmar-se que o modelo proposto por Graessley *et al.* as representa correctamente no que diz respeito à previsão das massas moleculares médias, coincidindo estas previsões com as do método estequiométrico. Isto deve-se ao facto das condições experimentais terem proporcionado uma baixa velocidade de polimerização o que permite desprezar as etapas de iniciação e terminação. No entanto, quando se tenta interpretar a estrutura ramificada do PVAc por meio de equações desenvolvidas sob as mesmas aproximações verifica-se que a descrição não é totalmente satisfatória, constituindo o método estequiométrico uma forma rigorosa e versátil de o fazer. É também notória a profusão de valores diferentes para parâmetros cinéticos da polimerização do VAc, apresentando praticamente cada autor um valor diferente. A explicação para este facto encontra-se por um lado nas dificuldades associadas às medições experimentais e, por outro, no

carácter aproximativo dos modelos até aqui usados na descrição da polimerização do VAc. O cálculo de parâmetros cinéticos pelo método estequiométrico será feito numa fase posterior deste capítulo, sendo primeiro necessário fazer a análise da polimerização do VAc em solução e com velocidades superiores de iniciação em reactor fechado e reactor agitado de mistura perfeita.

O facto da maior parte dos processos industriais de polimerização do VAc decorrer em reactores contínuos e não em reactores fechados originou que os esforços de investigação fossem dirigidos no sentido de saber qual a influência das condições de operação do reactor contínuo nas propriedades do PVAc produzido. Os estudos anteriormente efectuados na polimerização em massa indicavam dificuldades na agitação do sistema particularmente para conversões a partir de 15%, obrigando a obtenção de graus de conversão superiores a conduzir a reacção na presença de um solvente. Este facto complica a análise do sistema, dado que é necessário adicionar ao esquema cinético considerado para a polimerização em massa, a reacção de transferência ao solvente. Uma grande concentração do solvente aumenta a transferência de calor e promove também a mistura do sistema.

Nesta perspectiva, Nagasubramanian e Graessley realizaram dois trabalhos em que propuseram a generalização do modelo desenvolvido para polimerização em massa para sistemas contínuos em solução tendo também obtido resultados experimentais neste tipo de reactores de polimerização. No primeiro trabalho (Nagasubramanian e Graessley, 1970a), foi feita a aplicação do método de Bamford e Tompa no desenvolvimento de modelos para a polimerização em solução do VAc em reactores fechados e contínuos. A adição da reacção de transferência ao solvente ao mecanismo cinético complica um pouco a análise do sistema por este método dado que deixa de se verificar o facto de na ausência de reacções de iniciação e terminação, todas as moléculas de polímero possuírem exactamente uma ligação dupla terminal. Os autores viram-se assim obrigados a considerar duas populações de moléculas de polímero, uma de moléculas com ligação dupla terminal e a outra sem. Escrevendo as habituais equações de balanço das duas populações e passando para os respectivos momentos resultam para reactor fechado as equações:

$$\frac{d\lambda_0}{d\hat{X}} = C_M - \frac{K\lambda_0}{1-\hat{X}} + \frac{C_S S}{1-\hat{X}} \quad (5.3.9)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\hat{X}} = 1 \quad (5.3.10)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\hat{X}} = \frac{2}{1-\hat{X}} \frac{(1-\hat{X}+KZ)(1-\hat{X}+KZ+C_p\lambda_2)}{C_M(1-\hat{X})+C_p\hat{X}+C_S S} \quad (5.3.11)$$

Sendo a variável auxiliar:

$$\frac{dZ}{d\hat{X}} = \frac{C_p Z(1 - \hat{X}) + C_M(1 - \hat{X})^2 - KZ[C_S S + C_p(\hat{X} - Z)]}{(1 - \hat{X})[C_M(1 - \hat{X}) + C_p \hat{X} + C_S S]} \quad (5.3.12)$$

Estas equações foram formuladas fazendo uso das habituais aproximações deste método: a concentração de radicais segue o estado pseudo-estacionário, desprezam-se as etapas de iniciação e terminação, não existem moléculas com mais do que um radical e ainda aproximações matemáticas de modo a obter o fecho das equações dos momentos. Como o método se baseia precisamente na obtenção das equações dos momentos da distribuição de graus de polimerização, é usual designar este método por Método dos Momentos (M.M).

A análise da polimerização em reactores contínuos foi feita considerando os dois casos limites de “segregação total” e “mistura máxima” (micro-mistura), considerados separadamente dado conduzirem a diferentes distribuições de graus de polimerização. No caso da segregação total, o reactor é entendido como um conjunto de reactores fechados não comunicantes entre si cujos tempos de residência se distribuem de acordo com:

$$E(t) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} \quad (5.3.13)$$

Desta forma, no estado estacionário, qualquer propriedade do polímero num reactor contínuo em segregação total é calculada a partir do reactor fechado fazendo a integração:

$$P_{SCSTR} = \int_0^{\infty} P_{BR} E(t) dt \quad (5.3.14)$$

em que P_{SCSTR} representa uma propriedade do polímero em reactor contínuo de segregação total e P_{BR} representa a mesma propriedade em reactor fechado.

A modelização do reactor contínuo em mistura perfeita é feita por inclusão nas expressões relativas ao reactor fechado dos termos devidos à saída de moléculas do sistema. No estado estacionário, as derivadas são igualadas a zero e é obtido um sistema de equações algébricas cuja resolução permite obter as propriedades pretendidas. Uma simplificação importante feita pelos autores nesta análise é considerar que o termo de saída de radicais do reactor é desprezável. A validade desta aproximação foi entendida como estando relacionada com a aproximação feita para a concentração de radicais em reactor fechado (estado pseudo-estacionário), sendo particularmente admissível quando o tempo de residência no reactor é muito superior ao tempo de vida médio de um radical. As expressões obtidas desta maneira,

mostram que as propriedades médias em número são iguais em reactor contínuo de mistura perfeita e segregação completa, verificando-se a existência de diferenças para as propriedades em peso.

Embora as expressões obtidas pelos autores para reactores contínuos não tenham sido aqui reproduzidas, serão feitas ao longo do texto comparações deste método com as previsões do método estequiométrico. As previsões apresentadas relativas ao método dos momentos resultam da programação feita a partir das equações originais.

O programa experimental estabelecido pelos autores na análise da polimerização em reactor contínuo do VAc passou primeiro por experiências em reactor fechado. Pretendia-se obter para a polimerização em solução um conjunto de parâmetros cinéticos que deveriam fazer a transição directa entre reactor fechado e reactor contínuo. As experiências em massa tinham já permitido calcular os valores dos parâmetros C_M , C_P , e K faltando a estimativa relativamente a C_S que depende obviamente da natureza do próprio solvente. A observação experimental de uma diferença efectiva entre os diferentes tipos de reactores depende da escolha do solvente adequado dado que solventes com constantes de transferência demasiado altas teriam como efeito a diminuição relativa dos fenómenos de ramificação. Para solventes como o benzeno ou metanol encontram-se tabelados (Brandrup e Immergut, 1975) valores elevados da constante de transferência ao solvente (C_S de 1.07×10^{-4} a 20×10^{-4} para benzeno e 2.26×10^{-4} a 6.0×10^{-4} para o metanol a 60 C). Dado o baixo valor de C_S (0.46×10^{-4} a 1.3×10^{-4} à temperatura de 60 C) bem como a facilidade de manuseamento o *t*-butanol apresentou-se como uma escolha adequada às experiências que se pretendiam realizar.

As condições práticas de operação de um reactor contínuo exigem velocidades de polimerização muito maiores do que aquelas usadas nos estudos iniciais relativos a reactor fechado em massa. Este facto levou Nagasubramanian e Graessley (1970b) a admitir que aumentar as velocidades de iniciação poderia inviabilizar a aplicação dos modelos desenvolvidos sob a aproximação de controlo da polimerização pelas reacções de transferência. Propuseram-se assim a realizar um estudo experimental preliminar em reactor fechado de forma a determinarem as concentrações de iniciador a usar para atingir as velocidades de polimerização pretendidas bem como testar a validade de controlo da polimerização por reacções de transferência. Usando AIBN como iniciador em diferentes concentrações iniciais, foi determinado que 1.5×10^{-3} mol/dm³ a 60 C deveria permitir obter a velocidade de polimerização desejada (aproximadamente 10% por hora). Foi feita uma experiência em reactor fechado à escala piloto com AIBN na concentração inicial de 1.6×10^{-3} mol/dm³, razão molar inicial solvente/monómero $S=2$, tendo sido medida periodicamente a conversão do sistema e correspondentes massas moleculares médias em número e peso.

Se admitirmos que nas condições em que foi realizada a experiência se verifica o domínio das reacções de transferência relativamente à iniciação e terminação, então o valor de C_S pode ser determinado recorrendo à equação de Mayo e ao valor inicial do grau de polimerização médio em número, tomando como correcto o valor de C_M previamente determinado das experiências em massa. Desta forma, Nagasubramanian e Graessley obtiveram como estimativa para C_S o valor 0.48×10^{-4} . Este valor em conjunto com os parâmetros anteriormente determinados em massa ($C_M = 2.43 \times 10^{-4}$, $C_P = 2.36 \times 10^{-4}$, $K=0.66$) foram usados nas simulações efectuadas pelo método dos momentos. Este conjunto de parâmetros será aqui designado por Param0.

A análise da variação da conversão com o tempo permite obter uma estimativa do valor de L , dado que por integração da equação de balanço ao monómero (desprezando a variação de concentração de iniciador com o tempo) se obtém:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\bar{X}}\right) = L\sqrt{I_0}t \quad (5.3.15)$$

Com os dados tabelados em Nagasubramanian e Graessley determina-se o valor $L=1.82 \times 10^{-3}$. Nestas condições, o inverso do comprimento de cadeia cinético é: $1/\nu = 0.56 \times 10^{-4}$. Repare-se que o inverso do comprimento de cadeia cinético é da mesma ordem de grandeza do valor estimado para C_S , não sendo portanto totalmente legítimo desprezar este factor na equação de Mayo. Entrando em conta com o valor extrapolado para o grau de polimerização médio em número $(\bar{x}_n)_{t=0} = 2950$ e com o valor do comprimento de cadeia cinético, pode obter-se uma estimativa mais rigorosa de C_S (para estes dados experimentais) que é $C_S=0.20 \times 10^{-4}$. Com este novo valor, forma-se o conjunto de parâmetros cinéticos $C_S=0.20 \times 10^{-4}$, $C_M=2.43 \times 10^{-4}$, $C_P=2.36 \times 10^{-4}$, $K=0.66$ que será designado por Param1.

Na figura 5.3.27 está representada a comparação entre os resultados experimentais obtidos e as previsões do método dos momentos e método estequiométrico. Quando se utilizam os parâmetros Param0, verifica-se que o método dos momentos representa satisfatoriamente os dados experimentais (facto que não é de estranhar dado a determinação de C_S ter sido feita sob as aproximações deste modelo), mas o método estequiométrico apresenta previsões inferiores aos dados experimentais. O método estequiométrico tem automaticamente em conta os efeitos de iniciação e terminação que como foi demonstrado de uma maneira simples não podem ser desprezados nas condições desta experiência, reflectindo a diferença entre os valores experimentais e as previsões do método estequiométrico precisamente este facto. Como se pode observar da figura 5.3.28 quando se faz uma análise rigorosa, usando os parâmetros Param1 que têm em conta os efeitos de iniciação e terminação é obtida uma boa concordância entre os

resultados experimentais e as previsões do método estequiométrico relativamente à previsão obtida com Param0.

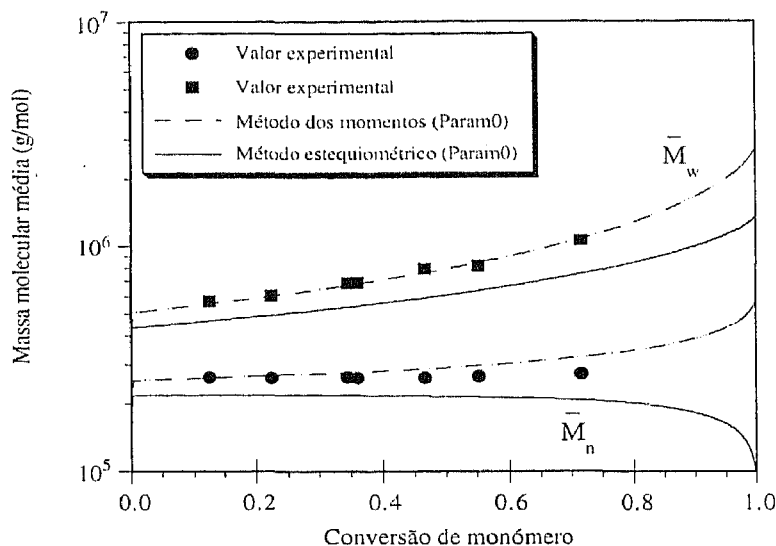


Figura 5.3.27 Comparação entre os resultados experimentais da polimerização em reactor fechado do VAc a 60 C em solução com $S=2$ de *t*-butanol (Nagasubramanian e Graessley, 1970b) e as previsões do método dos momentos e método estequiométrico para o conjunto de parâmetros Param0.

Nas experiências em reactor contínuo, os mesmos autores, utilizaram uma alimentação com a mesma composição do reactor fechado, tendo sido variado o tempo de passagem de forma a obter diferentes conversões finais. A medição da conversão ao longo do tempo para cada tempo de passagem permitiu saber que o estado estacionário se obtinha ao fim de aproximadamente três tempos de passagem. Os autores afirmam que todas as experiências foram conduzidas até pelo menos quatro tempos de passagem. Os tempos de residência, τ , variaram entre 1.5 a 8.3 horas e as conversões de estado estacionário entre 13 e 63%. Um estudo preliminar da distribuição de tempos de residência no reactor usado indicou que a mistura no reactor se aproximava bastante do estado ideal não tendo no entanto sido avaliado o grau de segregação no reactor.

As simulações pelo método estequiométrico destas experiências em reactor contínuo foram feitas calculando a partir das curvas em estado transiente os respectivos valores finais de estado estacionário para tempo final igual a quatro tempos de residência (como descrito pelos autores). Na figura 5.3.29 estão comparados os resultados experimentais com as previsões do método estequiométrico e método dos momentos (relembre-se que é um modelo de estado

estacionário). O primeiro facto importante a ter em conta é que o método dos momentos prevê a gelificação do sistema para conversão próxima de 61% o que é contrariado pelos valores experimentais obtidos para as massas moleculares em peso e também pelo facto do método estequiométrico prever que se possa atingir a conversão total sem gelificação. A previsão da gelificação pelo método dos momentos é induzida pela série de aproximações feitas no seu desenvolvimento. Os efeitos da iniciação e terminação também não são tidos em conta no método dos momentos. Esta aproximação, como é admitido pelos próprios autores, pode não ser válida principalmente em reactor contínuo em que se verificam maiores velocidades de polimerização.

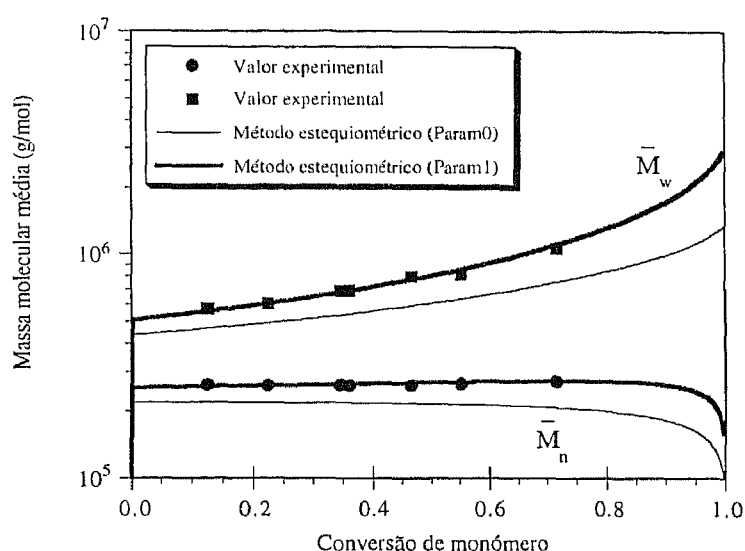


Figura 5.3.28 Comparação entre os resultados experimentais da polimerização em reactor fechado do VAc a 60 C em solução com $S=2$ de *t*-butanol (Nagasubramanian e Graessley, 1970b) e as previsões do método estequiométrico com os conjuntos de parâmetros Param0 e Param1.

Teoricamente, o conjunto de parâmetros Param1 que como se tinha verificado anteriormente representava correctamente as experiências em reactor fechado tendo em conta a iniciação e terminação deveria fazer a transição directa para reactor contínuo. Na figura 5.3.30 representam-se as simulações do reactor contínuo e fechado feitas pelo método estequiométrico com os parâmetros Param1, verificando-se que a boa representação conseguida em reactor fechado com Param1 não se verifica em reactor contínuo porque as massa moleculares previstas são superiores às observadas (embora nunca seja prevista gelificação). No trabalho original, os autores referem que as massas moleculares obtidas em reactor contínuo são mais baixas do que o esperado dado que mesmo nas conversões iniciais estas são inferiores às obtidas em reactor

fechado (pelo mecanismo de polimerização proposto deveriam ser iguais). Admitiram então que este efeito estaria relacionado com a presença de um inibidor que nas experiências em reactor fechado limita a sua acção a um período inicial de inibição mas que em reactor contínuo provoca uma diminuição nas massas moleculares obtidas dado estar constantemente a entrar na alimentação.

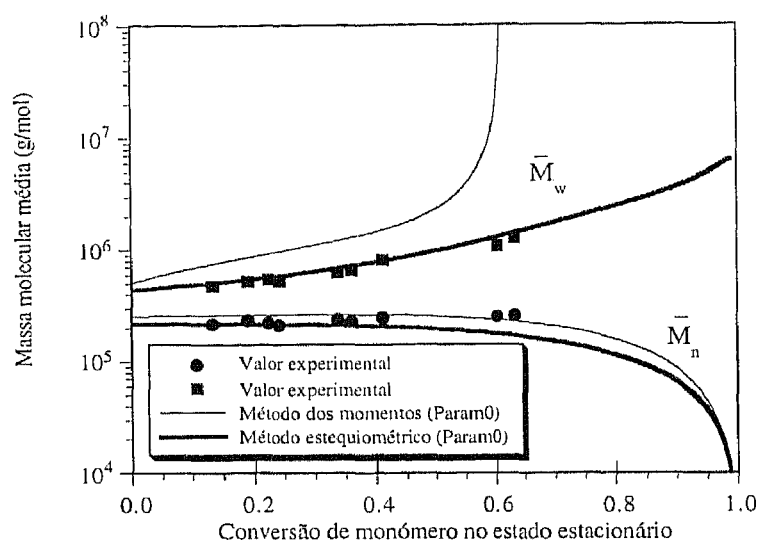


Figura 5.3.29 Comparação entre os resultados experimentais (Nagasubramanian e Graessley, 1970b) em reactor contínuo e as previsões no estado estacionário do método dos momentos e do método estequiométrico calculadas com Param0.

Numa primeira aproximação, consideraram que a presença de um inibidor tem um efeito sobre as massas moleculares semelhante ao aumento da constante de transferência ao monómero tendo verificado que, mesmo assim, o método dos momentos não produzia uma boa previsão do sistema. Observaram também que as curvas calculadas para segregação total ajustavam melhor os dados experimentais do que os cálculos correspondentes à mistura total. Admitiram no entanto que não possuíam evidências experimentais que demonstrassem esse facto. Note-se que ao passar de Param1 para Param0 equivale a admitir em primeira aproximação a presença de um inibidor (dado que se verifica simplesmente o aumento de C_S o que é mais lógico do que C_M dado que este processo origina ligações duplas terminais), facto que é confirmado com o bom ajuste obtido em reactor contínuo pelo método estequiométrico com Param0 (figura 5.3.29).

A confirmação da hipótese de presença de um inibidor foi também feita pela observação de um efeito de retardação substancial da velocidade de polimerização do reactor contínuo relativamente ao reactor fechado.

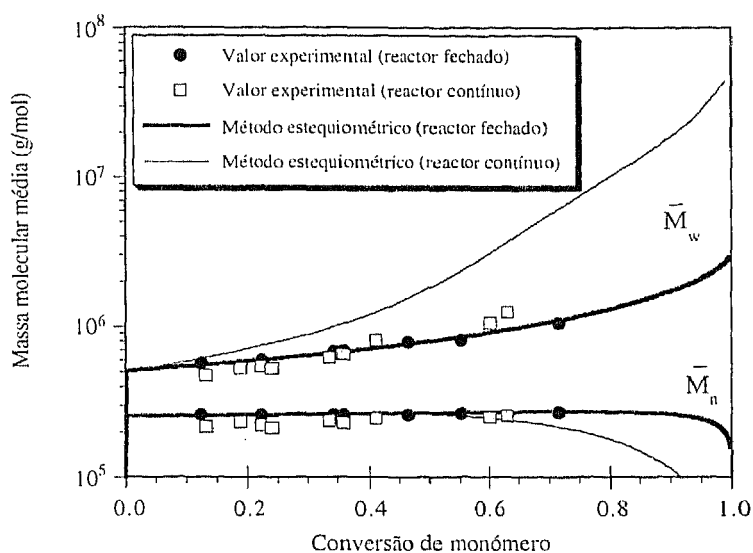


Figura 5.3.30 Comparação entre os resultados experimentais (Nagasubramanian e Graessley, 1970b) em reactores fechado e contínuo e as previsões do método estequiométrico calculadas com os parâmetros Param1.

Tendo-se verificado que na prática os efeitos de iniciação poderiam ter um significado importante na descrição da polimerização do VAc e que a presença de substâncias inibidoras pode alterar profundamente (principalmente em reator contínuo) as propriedades do PVAc produzido, foram desenvolvidos modelos que pudessem ter em conta esses factores. Hyun *et al.* (1976) apresentaram um modelo em que se considerava no esquema cinético a etapa de iniciação do monómero (reação considerada instantânea o que não é realista quando o iniciador é AIBN como à frente se verá) e também a terminação por dismutação. Era considerada também a presença de um inibidor forte (oxigénio por exemplo). Apesar do esquema cinético adoptado neste modelo se apresentar um pouco mais completo, as equações que o compõem foram construídas sob as aproximações usuais do método dos momentos: estado pseudo-estacionário para a concentração de radicais, não existência de poliradicaís, condição de fecho para os momentos. Para além destas aproximações, foram feitas outras simplificações na análise das equações geradas pelo método dos momentos tais como considerar negligível os termos de saída de radicais e inibidor no reator contínuo.

O ajuste do modelo assim desenvolvido aos dados experimentais a um pequeno conjunto de dados experimentais referentes a reactores fechado e contínuo revelou-se um pouco desastrosa dado que os parâmetros cinéticos estimados (dada a pequena dimensão da amostra experimental) não apresentavam sentido físico (por exemplo valores de C_S próximos de zero ou mesmo negativos). Este facto levou os autores a admitirem que o modelo embora não

correcto na estimação de parâmetros poderia ser útil no controlo de um reactor polimerização. Desta forma, Hyun e Bankoff (1976) estudaram com base neste modelo a sensibilidade da polimerização do VAc em reactor contínuo a variações na concentração inibidor ou tempo de residência. Continuava no entanto por resolver o problema fundamental obtenção de um conjunto de parâmetros cinéticos que fizesse a descrição simultânea polimerização do VAc em reactor fechado e contínuo.

Chatterjee *et al.* (1977a) realizaram um novo conjunto de experiências em reactor fechado nas quais foi polimerizado VAc a 60 C em solução de *t*-butanol. Tinham como objecto principal a eliminação do efeito de inibição ocorrido nas experiências de Nagasubramania Graessley (1970b). Este efeito não permitia obter um conjunto inequívoco de parâmetros cinéticos que garantisse a transição de reactor fechado para contínuo. O reactor utilizado cuidadosamente purgado com argon de forma a eliminar o oxigénio (mesmo durante polimerização) e todos os reagentes foram purificados para eliminar impurezas susceptíveis de provocar reacções de inibição. A eliminação do período de inibição foi confirmada pelo facto de as curvas de variação da conversão com o tempo passarem pela origem. Entrando em contacto com a velocidade de decomposição do iniciador, a integração da equação de balanço de monómero em reactor fechado (considerando o estado pseudo-estacionário) resulta numa forma mais rigorosa da equação (5.3.15):

$$\ln\left(\frac{1}{1-\hat{X}}\right) = L\sqrt{I_0}A^*t \quad (5.3.16)$$

em que A^* representa o factor relativo à decomposição do iniciador:

$$A^* = \frac{1 - e^{-\frac{k_d t}{2}}}{k_d t / 2} \quad (5.3.17)$$

Para o AIBN $k_d = 9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e portanto a variação de A^* é muito pequena mesmo para longos tempos de polimerização da ordem das 10 horas sendo usual considerar este factor constante e igual a um (recupera-se a equação (5.3.15)). Desta forma é possível determinar L por análise da variação da conversão com o tempo.

Experimentalmente foram usadas três concentrações diferentes de solvente e para cada uma foi variada a concentração de iniciador (AIBN) usando também três valores diferentes. A tabela 5.3.5 representam-se as condições de cada experiência bem como as massas moleculares iniciais (obtidas pelos autores por extrapolação) e os respectivos factores L . É observada uma aparentemente inexplicável variação em L com a concentração de solvente que os auto-

atribuem a variações na eficiência do iniciador, constante de propagação ou constante de terminação (variações em termos isolados ou todos simultaneamente).

Considerando que são desprezáveis os efeitos de iniciação e terminação nas condições experimentais praticadas, hipótese que os autores afirmam ter confirmado atendendo a que para $S=2$ as massas moleculares obtidas com diferentes concentrações de iniciador se localizarem na mesma curva, foi usada a correspondente forma simplificada da equação de Mayo:

$$\frac{1}{(\bar{x}_n)_0} = C_M + C_S S \quad (5.3.18)$$

Aos dados obtidos em solução adicionaram os dados correspondentes à polimerização em massa (Graessley *et al.*, 1969), ou seja, $S=0$. A representação do inverso do grau de polimerização médio em número experimental em função da concentração de solvente permitiu segundo a equação (5.3.18) determinar $C_M=2.46 \times 10^{-4}$ (ordenada na origem) e $C_S=0.34 \times 10^{-4}$ (declive da recta).

Tabela 5.3.5 Condições experimentais, massas moleculares iniciais e L respectivos para as experiências em reactor fechado realizadas por Chatterjee *et al.* (1977a).

S	I_0 mol / dm ³	L (dm ³) ^{1/2} (mol) ^{-1/2} s ⁻¹	$(\bar{M}_n)_{t=0}$ g/mol	$(\bar{M}_w)_{t=0}$ g/mol
2.0	0.42x10 ⁻³	2.22x10 ⁻³	2.60x10 ⁵	5.60x10 ⁵
2.0	1.00x10 ⁻³	2.22x10 ⁻³	2.60x10 ⁵	5.60x10 ⁵
2.0	1.60x10 ⁻³	2.22x10 ⁻³	2.60x10 ⁵	5.60x10 ⁵
3.0	1.00x10 ⁻³	1.83x10 ⁻³	2.50x10 ⁵	4.75x10 ⁵
6.0	1.00x10 ⁻³	0.79x10 ⁻³	1.90x10 ⁵	4.00x10 ⁵

Introduzindo estes parâmetros nas equações do método dos momentos (equações (5.3.9) a (5.3.12)), restava determinar K e C_P por ajuste das massas moleculares médias obtidas para diferentes conversões e concentrações de solvente. Como \bar{M}_n dependia agora só de K foi determinado que $K=0.66$ (valor anteriormente determinado das experiências em massa) apresentava também um bom acordo com estes valores experimentais. Com o valor de C_P anteriormente determinado em massa ($C_P = 2.36 \times 10^{-4}$) as simulações pelo método dos momentos previam agora valores superiores ao observado, não sendo para além disso possível usar o mesmo parâmetro para as diferentes concentrações de solvente. Não restou outra solução

aos autores senão apresentar uma inesperada variação de C_P com a concentração de solvente, podendo os valores assim calculados ser encontrados na tabela 5.3.6.

Na figura 5.3.31 encontram-se representadas as curvas experimentais conversão-tempo obtidas por Chatterjee *et al.* (1977a) para diferentes concentrações de solvente e iniciador e as respectivas previsões feitas pelo método estequiométrico. Foram sempre usados os parâmetros cinéticos apresentados no trabalho original (nomeadamente os valores de L para cada valor de S que constam da tabela 5.3.5), verificando-se um bom acordo entre os dados experimentais e a conversão para todos os valores de S e I_0 . Para $S=2$ e $I_0=1.60 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, é afirmado pelos autores que o ponto relativo à conversão elevada se encontra na zona de autoaceleração do sistema (devido à diminuição da constante de terminação). No entanto, este facto não será confirmado (como adiante se verá) por resultados experimentais de outros autores e mesmo simulações do método estequiométrico feitas nesta perspectiva.

Tabela 5.3.6 Valor de C_P em função da concentração de solvente como determinado por Chatterjee *et al.* (1977a).

S	0.0	2.0	3.0	6.0
C_P	2.36×10^{-4}	1.30×10^{-4}	1.20×10^{-4}	0.60×10^{-4}

Nas figuras 5.3.32 a 5.3.36 estão representados os valores experimentais das massas moleculares médias obtidas para diferentes concentrações de iniciador e solvente e as respectivas previsões feitas pelo método dos momentos e método estequiométrico. Nestas simulações foram sempre usados os parâmetros cinéticos calculados no âmbito do método dos momentos por Chatterjee *et al.* (1977a) como foi descrito atrás. Não é portanto de estranhar o bom ajuste apresentado por este método aos dados experimentais. As previsões baseadas no tratamento mais rigoroso do método estequiométrico apresentam-se completamente desfasadas dos resultados experimentais. Este desfasamento é tanto maior quando se aumenta a concentração de solvente (figuras 5.3.35 e 5.3.36) e dentro da mesma concentração quando se aumenta a concentração de iniciador (figuras 5.3.32, 5.3.33 e 5.3.34). A explicação para este facto só pode estar na má estimativa de parâmetros feita pelo método dos momentos (devido ao seu carácter aproximado) e/ou devido ao mecanismo cinético considerado na polimerização do VAc não estar ainda completo.

Admitindo à partida como verdadeiros (para o AIBN) os valores $f=0.5$ e $k_d=9.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, então, o inverso do comprimento de cadeia cinético inicial pode ser calculado (admitindo o estado pseudo-estacionário) para cada concentração de iniciador e solvente através da igualdade:

$$(1/v)_{i=0} = \frac{2fk_d\sqrt{I_0}}{LM_0} \quad (5.3.19)$$

A concentração inicial de monómero na mistura, M_0 , é obtida das densidades molares do solvente e monómero que valem para o caso do acetato de vinilo e *t*-butanol $\rho_M = 10.826 \text{ mol/dm}^3$ e $\rho_S = 10.641 \text{ mol/dm}^3$ respectivamente. Da expressão (5.3.19) resulta então o inverso do comprimento cinético de cadeia inicial calculado entrando em conta com os valores de L encontrados experimentalmente para cada concentração de solvente. Na tabela 5.3.7 são apresentados os valores assim calculados sendo notório o aumento deste factor com a concentração de iniciador (dentro da mesma concentração de solvente) e também (de uma forma mais acentuada) com a concentração de solvente. Os valores deste parâmetro são da ordem de grandeza das estimativas obtidas para $C_M = 2.46 \times 10^{-4}$ e $C_S = 0.34 \times 10^{-4}$ não parecendo portanto legítimo o uso da forma simplificada da equação de Mayo (equação (5.3.18)).

Tabela 5.3.7 Análise dos dados experimentais de Chatterjee *et al.* (1977a) tendo em conta os efeitos de iniciação e terminação.

S	I_0 mol / dm ³	L (dm ³) ^{1/2} (mol) ^{-1/2} s ⁻¹	M_0 mol / dm ³	$(1/v)_{i=0}$	C_S calculado
2.0	0.42x10 ⁻³	2.22x10 ⁻³	3.567	0.233x10 ⁻⁴	0.324x10 ⁻⁴
2.0	1.00x10 ⁻³	2.22x10 ⁻³	3.567	0.359x10 ⁻⁴	0.261x10 ⁻⁴
2.0	1.60x10 ⁻³	2.22x10 ⁻³	3.567	0.455x10 ⁻⁴	0.213x10 ⁻⁴
3.0	1.00x10 ⁻³	1.83x10 ⁻³	2.672	0.582x10 ⁻⁴	0.143x10 ⁻⁴
6.0	1.00x10 ⁻³	0.79x10 ⁻³	1.524	2.364x10 ⁻⁴	-0.044x10 ⁻⁴

Entrando em conta com a forma completa da equação de Mayo e com os valores experimentais para o grau de polimerização médio em número inicial foi calculado o respectivo valor de C_S com C_M fixo ($C_M = 2.43 \times 10^{-4}$ determinado das experiências em massa). Na tabela 5.3.7 estão representados os valores obtidos sendo de notar que para além de não ser possível reproduzir as gamas de massas moleculares médias iniciais para todas as experiências com um só valor de C_S , aparece inclusivamente um valor sem sentido físico para $S=6$. Estes cálculos embora feitos de uma forma simples serviram para mostrar que nas experiências de Chatterjee *et al.* (1977a) não é totalmente legítimo desprezar os efeitos de iniciação e

terminação, estando os parâmetros por eles estimados afectados por esta aproximação para além das outras, inerentes ao modelo usado.

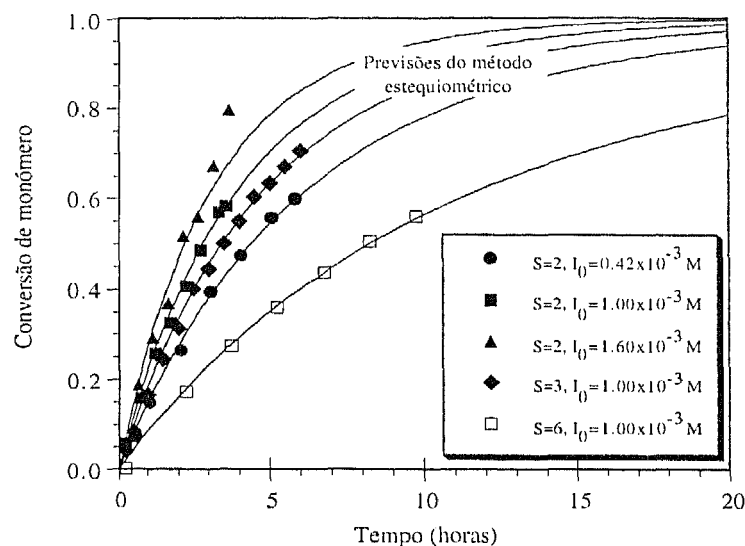


Figura 5.3.31 Comparação entre os resultados experimentais das curvas conversão-tempo obtidas para diferentes concentrações de solvente e iniciador (Chatterjee *et al.*, 1977a) e as respectivas previsões do método estequiométrico.

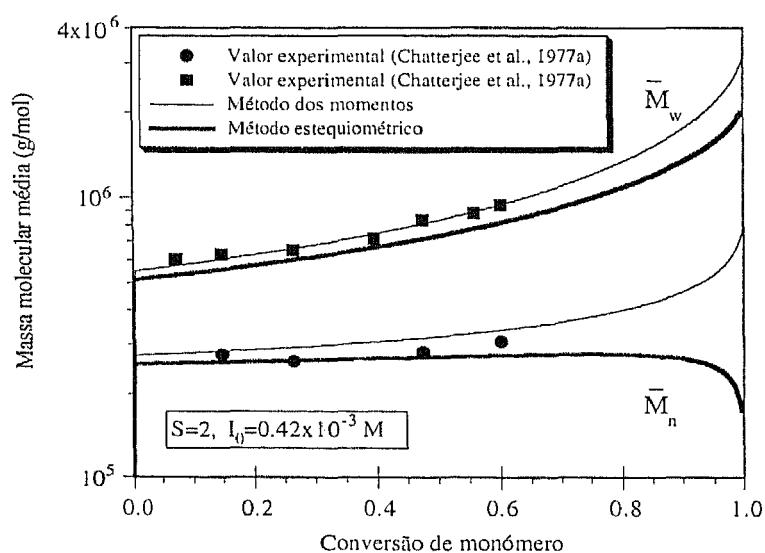


Figura 5.3.32 Comparação entre as massas moleculares experimentais obtidas com $S=2$ e $I_0=0.42 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ e as previsões pelo método dos momentos e estequiométrico obtidas com os parâmetros cinéticos calculados por Chatterjee *et al.* (1977a).

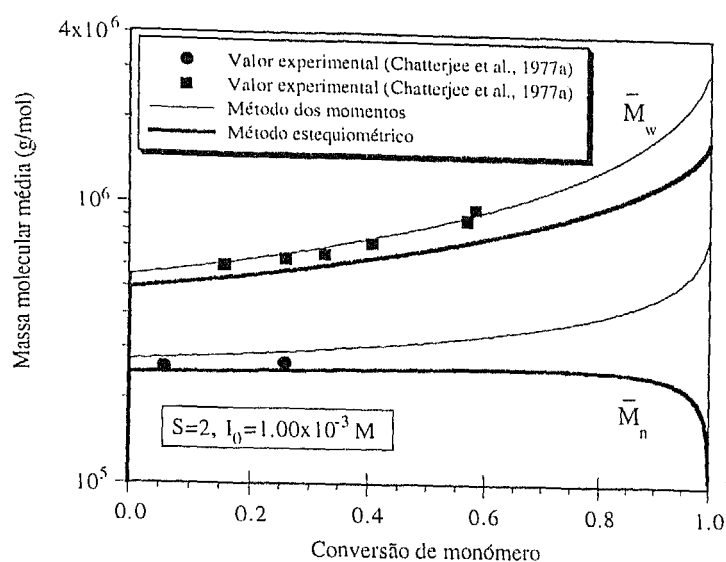


Figura 5.3.33 Comparação entre as massas moleculares experimentais obtidas com $S=2$ e $I_0=1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ e as previsões pelos métodos dos momentos e estequiométrico obtidas com os parâmetros cinéticos calculados por Chatterjee *et al.* (1977a).

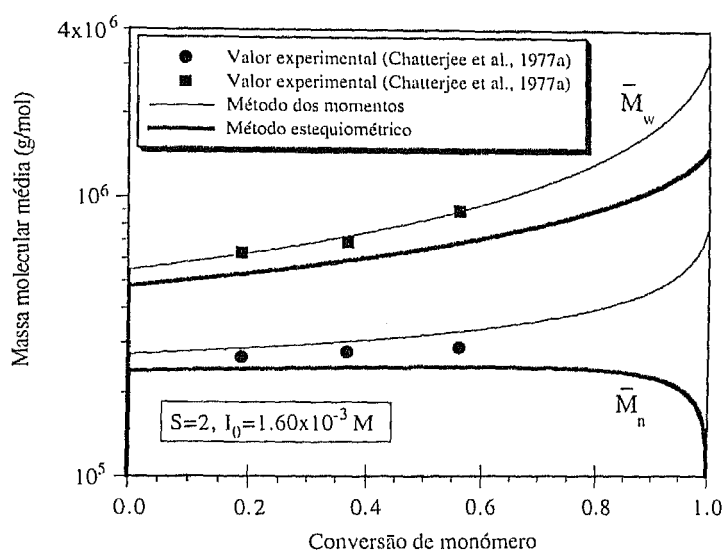


Figura 5.3.34 Comparação entre as massas moleculares experimentais obtidas com $S=2$ e $I_0=1.60 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ e as previsões pelos métodos dos momentos e estequiométrico obtidas com os parâmetros cinéticos calculados por Chatterjee *et al.* (1977a).

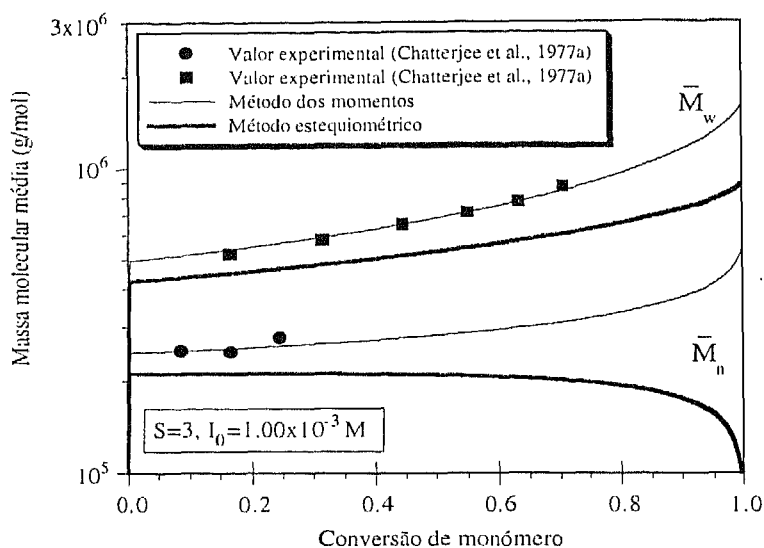


Figura 5.3.35 Comparação entre as massas moleculares experimentais obtidas com $S=3$ e $I_0=1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ e as previsões pelos métodos dos momentos e estequiométrico obtidas com os parâmetros cinéticos calculados por Chatterjee *et al.* (1977a).

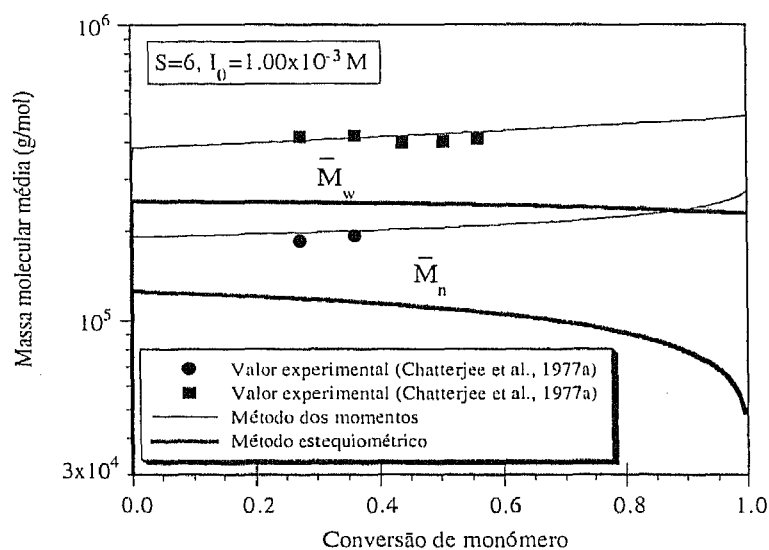


Figura 5.3.36 Comparação entre as massas moleculares experimentais obtidas com $S=6$ e $I_0=1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ e as previsões pelos métodos dos momentos e estequiométrico obtidas com os parâmetros cinéticos calculados por Chatterjee *et al.* (1977a).

O trabalho de Chatterjee *at al.* (1977a) demonstra também que principalmente para elevada concentração de solvente ($S=6$), o esquema cinético da polimerização do VAc deve ser mais pormenorizado de modo a poder ter em conta variações na eficiência do iniciador e/ou das constantes de terminação e iniciação dado que os resultados experimentais obtidos não podem ser explicados pela simples inclusão dos efeitos de terminação e iniciação. Trata-se portanto de um trabalho muito importante neste âmbito porque embora dele não tenha resultado um conjunto inequívoco de parâmetros cinéticos para a polimerização do VAc, foi obtido um conjunto de resultados experimentais bastante completo que permitirá elaborar um mecanismo cinético mais rigoroso para o PVAc como à frente será descrito. Os autores eliminaram também períodos de inibição verificados em trabalhos anteriores (Nagasubramanian e Graessley, 1970b) por intermédio de maiores precauções relativamente a entradas de oxigénio do reator e ainda devido ao uso de monómero com maior grau de pureza obtendo por isso resultados experimentais com maior fiabilidade.

Com base nos resultados obtidos em reator fechado (Chatterjee *at al.*, 1977a), o trabalho de Chatterjee *at al.* (1977b) procurou fazer a transição para reator contínuo tentando eliminar as inconsistências atrás descritas em Nagasubramanian e Graessley (1970b). Tinham como primeiro ponto a favor a eliminação do período de inibição em reator fechado que como se demonstrou anteriormente revela-se de grande importância nos reatores contínuos. As experiências em reator contínuo foram mais uma vez realizadas a 60 C numa solução de *t*-butanol com $S=2$. Na tabela 5.3.8 estão resumidas as condições experimentais observadas e os resultados obtidos no estado estacionário para as massas moleculares médias em número. Para cada tempo de passagem τ , foi determinado (por análise da concentração de monómero à saída e leituras de viscosidade) que o estado estacionário se atingia aproximadamente após dois tempos de passagem. Na tabela 5.3.8 está representado t_{ss} como sendo o tempo ao fim do qual se considerou para cada experiência atingido o estado estacionário, sendo \hat{X}_{ss} a respectiva conversão de monómero observada. Neste tempo foram também medidas por osmometria de membrana e difracção da luz as massas moleculares médias em número e peso respectivamente.

Considerando em primeira aproximação o estado pseudo-estacionário resulta uma reacção de primeira ordem relativamente ao monómero, verificando-se no estado estacionário:

$$\frac{\hat{X}_{ss}}{1 - \hat{X}_{ss}} = L\sqrt{I_0} \tau B^* \quad (5.3.20)$$

sendo o termo relativo à decomposição do iniciador:

$$B^* = \frac{1}{\sqrt{1 + k_d \tau}} \quad (5.3.21)$$

Com os tempos de passagem utilizados nestas experiências e o valor da constante de decomposição do AIBN, B^* não apresentou grandes variações tendo-se situado entre 0.900 e 0.979.

Este tratamento aproximado permitiu aos autores determinarem (representando os dados experimentais da conversão no estado estacionário segundo a equação (5.3.20)) que o valor $L = 2.22 \times 10^{-3} \text{ (dm}^3)^{1/2} \text{ (mol)}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ anteriormente encontrado na polimerização em reactor fechado ajustava também aos dados em reactor contínuo. Observaram no entanto que um melhor ajuste seria obtido se a recta representada não passasse na origem o que indica a existência de um pequeno período de retardação.

Tabela 5.3.8 Condições experimentais e resultados obtidos por Chatterjee *et al.* (1977b) na polimerização do VAc a 60 C em solução $S=2$ de *t*-butanol, num reactor contínuo.

I_0 mol/dm ³	τ horas	t_{ss} horas	\hat{X}_{ss}	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol
0.42x10 ⁻³	1.35	6	0.15	2.61x10 ⁵	6.71x10 ⁵
0.42x10 ⁻³	3.00	9	0.27		6.97x10 ⁵
0.42x10 ⁻³	3.10	9	0.27	2.71x10 ⁵	7.18x10 ⁵
0.42x10 ⁻³	4.00	13	0.36		8.19x10 ⁵
0.42x10 ⁻³	5.10	9	0.41	2.91x10 ⁵	8.54x10 ⁵
0.42x10 ⁻³	6.70	14	0.50	2.94x10 ⁵	9.80x10 ⁵
0.42x10 ⁻³	7.20	17	0.52	2.87x10 ⁵	11.1x10 ⁵
1.60x10 ⁻³	1.50	6	0.25	2.72x10 ⁵	7.01x10 ⁵
1.60x10 ⁻³	2.50	12	0.39		8.60x10 ⁵
1.60x10 ⁻³	4.00	10	0.52		11.0x10 ⁵
1.60x10 ⁻³	5.30	15	0.61	3.08x10 ⁵	12.8x10 ⁵

As massas moleculares iniciais obtidas neste trabalho pertencem à mesma gama de valores das correspondentes em reactor fechado, verificando-se para além disso um maior crescimento da massa molecular média em peso, a conversões elevadas, no reactor contínuo. Estes factos confirmam que o efeito de inibição, neste trabalho, se não foi completamente

eliminado apresenta-se muito menos significativo do que em Nagasubramanian e Graessley (1970b).

As massas moleculares obtidas foram depois comparadas com as previsões do método dos momentos considerando os estados de micromistura e segregação total. Utilizando o mecanismo e parâmetros cinéticos anteriormente considerados em reactor fechado e $S=2$, observaram que o modelo com mistura máxima apresenta mais uma vez previsões exageradamente elevadas para a massa molecular média *m* peso (e mesmo gelificação como foi visto atrás), sendo a previsão para segregação total um pouco melhor mas igualmente elevada. Este facto foi atribuído à não verificação do estado estacionário para a massa molecular média em peso.

Para as duas experiências com conversão final mais elevada ($I_0=0.42 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\tau=7.2 \text{ hr}$ e $I_0=0.42 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\tau=7.2 \text{ hr}$) foi medida ao longo do tempo a conversão da corrente de saída do reactor e também as correspondentes massas moleculares médias, estimadas por GPC. Os valores obtidos para a massa molecular média em peso no estado estacionário medidas por GPC são inferiores aos valores obtidos por difracção da luz, o que é atribuído pelos autores ao facto da técnica de GPC subestimar a massa molecular média em peso nos polímeros ramificados. Nas figuras 5.3.37 e 5.3.38 estão representadas as comparações entre os resultados obtidos nestas experiências em estado transiente e as previsões do método estequiométrico com os mesmos parâmetros cinéticos utilizados por Chatterjee *at al.* (1977b) nas suas simulações. Como se pode observar destas figuras, o estado estacionário em conversão é atingido (aproximadamente dois tempos de residência) antes do estado estacionário para a massa molecular média em peso que só ocorre aproximadamente após três tempos de residência. Para os dois casos, foi necessário ajustar ligeiramente o valor de L (tal como também é reconhecido no artigo original) de modo a obter as conversões de estado estacionário exactamente ao fim do tempo experimentalmente medido. Provavelmente, a necessidade deste ajuste está relacionada com a existência de um ligeiro efeito de retardação.

As condições das experiências descritas na tabela 5.3.8 foram rigorosamente reproduzidas pelo método estequiométrico, ou seja, os estados estacionários foram calculados em cada simulação transiente exactamente ao fim do tempo considerado experimentalmente como de estado estacionário. Na figura 5.3.39 estão comparados os resultados assim obtidos com os valores observados experimentalmente verificando-se, para o conjunto de parâmetros cinéticos usados, um bom acordo.

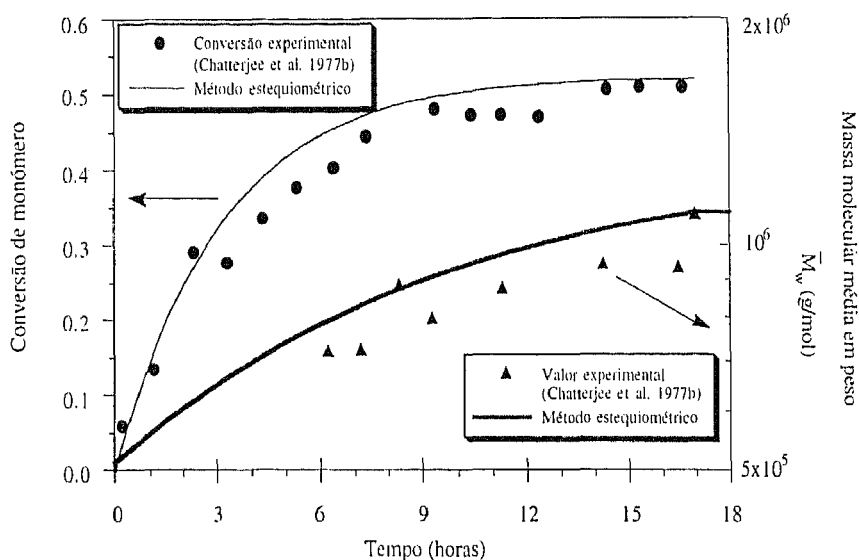


Figura 5.3.37 Comparação entre os valores experimentais de conversão e massa molecular média em peso (Chatterjee *et al.*, 1977b) no estado transiente em reactor contínuo ($I_0=0.42 \times 10^{-3}$ mol/dm³, $\tau=7.2$ horas) e as previsões do método estequiométrico com $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$, $C_P=1.3 \times 10^{-4}$, $K=0.66$.

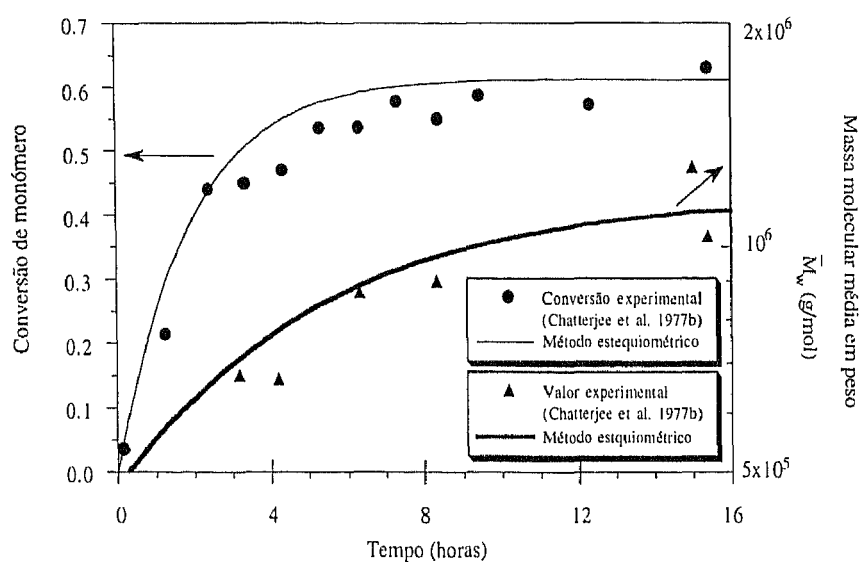


Figura 5.3.38 Comparação entre os valores experimentais de conversão e massa molecular média em peso (Chatterjee *et al.*, 1977b) no estado transiente em reactor contínuo ($I_0=1.60 \times 10^{-3}$ mol/dm³, $\tau=5.3$ horas) e as previsões do método estequiométrico com $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$, $C_P=1.3 \times 10^{-4}$, $K=0.66$.

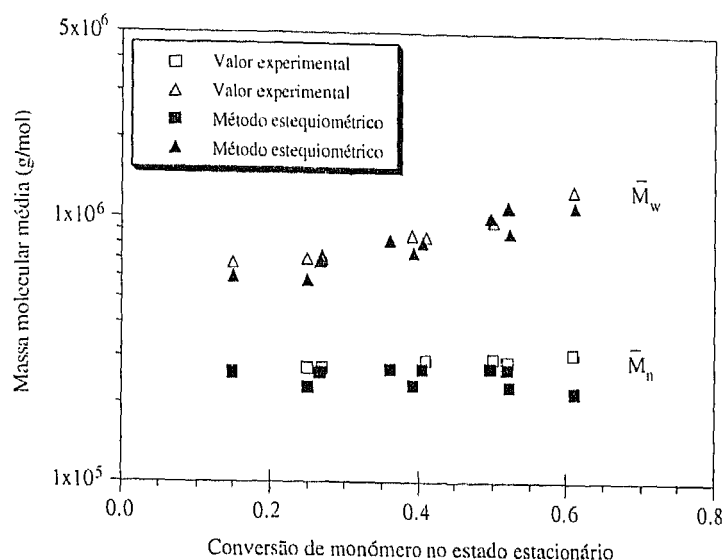


Figura 5.3.39 Comparação entre os valores experimentais das massas moleculares médias em número e peso (Chatterjee *et al.*, 1977b) no estado estacionário e as previsões do método estequiométrico. As simulações reproduzem exactamente as condições experimentais da tabela 5.3.8. Parâmetros cinéticos usados: $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$, $C_P=1.3 \times 10^{-4}$, $K=0.66$.

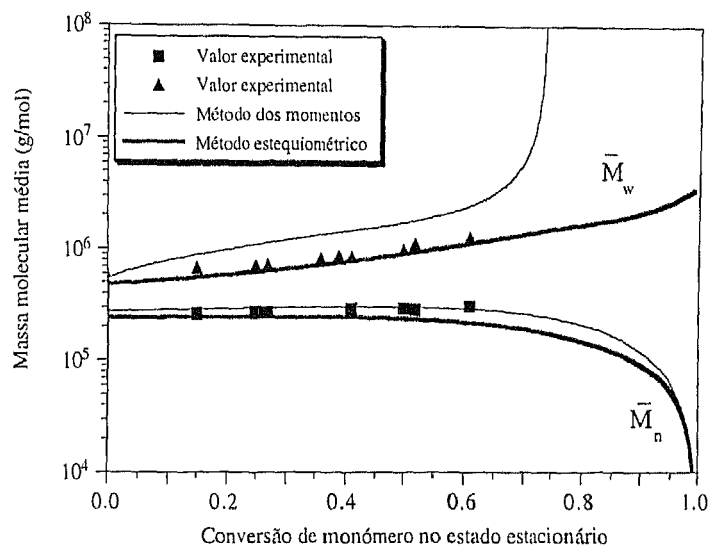


Figura 5.3.40 Comparação entre os valores experimentais das massas moleculares médias em número e peso (Chatterjee *et al.*, 1977b) no estado estacionário e as previsões pelos métodos dos momentos e estequiométrico. Considerou-se o estado estacionário atingido depois de três tempos de residência. Parâmetros cinéticos usados: $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$, $C_P=1.3 \times 10^{-4}$, $K=0.66$.

Para efeitos de comparação com a previsão do método dos momentos em reactor contínuo com micromistura (modelo de estado estacionário cuja previsão resulta da resolução de um conjunto de equações algébricas), foi calculada pelo método estequiométrico uma curva teórica em que se considera que o estado estacionário se atinge sempre ao fim de três tempos de passagem (foi considerado também que a concentração de iniciador é sempre $I_0=1.60 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Na figura 5.3.40 estão representadas as previsões assim obtidas pelo método dos momentos e método estequiométrico e a sua comparação com os resultados experimentais de Chatterjee *et al.* (1977b). Como anteriormente, o método dos momentos afigura-se inaplicável dado que prevê um aumento exagerado da massa molecular média em peso e mesmo a gelificação.

Apesar de Chatterjee *et al.* (1977b) terem confirmado, através de estudos independentes com um marcador (“tracer”) e com a forma de dependência da conversão de estado estacionário com o tempo de passagem, de que a nível macroscópico se verificava um bom estado da mistura, os resultados para as massas moleculares obrigavam a admitir segregação a nível microscópico, dadas as previsões com o modelo de micromistura serem inadequadas. No entanto, um estudo autónomo feito pelos próprios autores acerca do estado da mistura no reactor indicou que não existia razão alguma plausível para considerar a segregação mas sim o estado de micromistura. Este conjunto de observações levou os autores a concluir que continuava por resolver o problema da previsão da estrutura molecular do PVAc em reactor contínuo e nomeadamente a transição entre reactor fechado e contínuo.

Apesar do método estequiométrico (sem considerar segregação como indicam as evidências experimentais) representar muito satisfatoriamente os resultados experimentais de Chatterjee *et al.* (1977b), não pode ainda afirmar-se que se tenha resolvido o problema dado que não se verifica a transição entre reactor fechado e contínuo com o mesmo conjunto de parâmetros cinéticos. Recorde-se que o conjunto $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$, $C_P=1.3 \times 10^{-4}$, $K=0.66$ usado com sucesso para reactor contínuo não representava totalmente as experiências em reactor fechado. Pode no entanto dizer-se que o método dos momentos, dado o seu carácter aproximado, não apresenta simulações realistas para além de ter sido aplicado com base no pressuposto de que são desprezáveis efeitos de iniciação terminação, o que como foi demonstrado nem sempre é verdadeiro. O método estequiométrico apresenta-se assim muito mais realista e rigoroso.

Recentemente, Tobita (Tobita, 1994a) desenvolveu um novo modelo em que são eliminadas algumas aproximações inerentes ao método dos momentos tais como considerar a existência de poliradicaís e não desprezar o termo de saída de radicaís num reactor contínuo. Embora afirme não ser necessário, manteve na sua análise a simplificação de considerar que a

polimerização é dominada pelas reacções de transferência e portanto são desprezáveis os efeitos de iniciação e terminação. A aplicação do método de Monte Carlo ao modelo permitiu obter as simulações relativas à polimerização a 60 °C com $S=2$ em reactor fechado do VAc. As simulações foram feitas com $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$, $C_P=1.3 \times 10^{-4}$, $K=0.66$ e comparadas com as respectivas simulações do método dos momentos. Foi observado que os dois métodos produziam aproximadamente os mesmos resultados, facto que não é de estranhar dado que ambos os métodos não consideraram os efeitos de terminação e iniciação.

Na sequência deste trabalho, foi feita a aplicação do mesmo modelo a reactor contínuo (Tobita, 1994b) esperando o autor observar agora uma diferença significativa relativamente ao método dos momentos dado considerar a existência de polirradicais (fenómeno que não tinha produzido qualquer efeito em reactor fechado) e também saída de radicais do reactor. Continuava-se no entanto a usar neste trabalho a aproximação de que a polimerização é dominada pelas reacções de transferência. Nestes pressupostos foi desenvolvido um modelo de estado estacionário que através do método de Monte Carlo foi usado para simular as experiências de Chatterjee *et al.* (1977b) anteriormente analisadas. Na figura 5.3.41 está representada a comparação entre o grau de polimerização médio em peso experimental (Chatterjee *et al.*, 1977b) e as previsões do método dos momentos, método de Tobita e método estequiométrico todas calculadas com o mesmo conjunto de parâmetros. Como se afirmou anteriormente, o bom ajuste obtido pelo método estequiométrico não é definitivo (com este conjunto de parâmetros), podendo no entanto afirmar-se que o método de Tobita não apresenta um ajuste perfeito, talvez devido ao facto de não terem sido considerados os efeitos de iniciação e terminação. Para além desta explicação, o autor adianta no seu trabalho que poderão existir problemas na mistura do reactor (facto que como se disse não foi confirmado no trabalho original). Afirma também que os parâmetros cinéticos e esquema reaccional considerado por Chatterjee *et al.* (1977b) podem não estar correctos (problema que já foi aqui referido como bastante provável).

De qualquer forma, o trabalho de Tobita é bastante importante porque prova que para além de outros factores, um modelo inadequado (método dos momentos) pode neste caso conduzir a más estimativas para os parâmetros cinéticos para além de apresentar simulações pouco reais (gelificação em reactor contínuo), tudo isto devido ao tipo de aproximações usadas na sua concepção (efeito dos polirradicais e saída de radicais em reactor contínuo). O método de Tobita é também bastante versátil devido à relativa facilidade com que se pode calcular a distribuição efectiva do polímero (para além dos momentos). Este método foi também aplicado ao estudo da estrutura ramificada de um polímero devida a reacções de transferência ao polímero (Tobita e Hatanaka, 1995), permitindo obter uma estrutura detalhada das macromoléculas assim formadas nos estados de pré e pós-gelificação e também calcular o raio de giração das moléculas, o que é de assinalar.

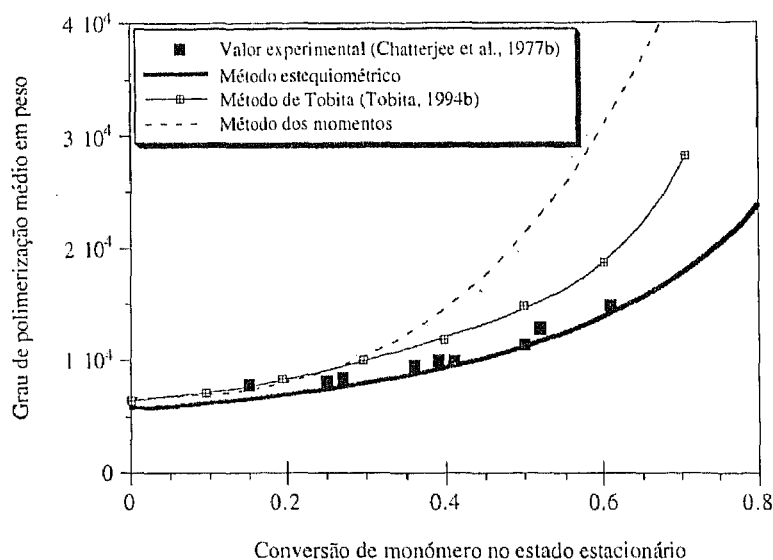


Figura 5.3.41 Comparação entre os valores experimentais do grau de polimerização médio em peso (Chatterjee *et al.*, 1977b) e as previsões pelo método dos momentos, método de Tobita (Tobita, 1994) e método estequiométrico. Parâmetros cinéticos usados: $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$, $C_P=1.3 \times 10^{-4}$, $K=0.66$.

Depois do trabalho de Chatterjee *et al.* (1977b), prosseguiram os esforços a nível experimental e teórico no sentido de resolver o problema ainda em aberto da polimerização do VAc. Neste sentido, Verlaine (Verlaine, 1982) realizou um novo conjunto de experiências em reactor fechado e contínuo em que foram parcialmente reproduzidas as condições de Chatterjee *et al.* (1977a) e Chatterjee *et al.* (1977b). As polimerizações realizadas em reactor fechado e contínuo verificaram-se a 60 °C em solução de *t*-butanol com $S=2$, tendo sido usada uma concentração inicial de iniciador (AIBN) de $I_0=3.0 \times 10^{-3}$ mol/dm³, valor mais elevado do que o usado nos trabalhos anteriores. As massas moleculares médias foram medidas por GPC, primeiro em equivalentes de poliestireno tendo sido depois feita a correcção de viscosidade de forma a obter as massas moleculares reais.

Em reactor fechado a análise usual dos dados da conversão de monômero em função do tempo permitiu determinar o parâmetro $L=1.92 \times 10^{-3}$ (dm³)^{1/2}(mol)^{-1/2}s⁻¹, valor um pouco menor do que o encontrado anteriormente por Chatterjee *et al.* (1977a). Com este valor e os parâmetros cinéticos usados na discussão anterior, as experiências de Verlaine foram simuladas pelo método estequiométrico. Como era de esperar, a simulação obtida pelo método estequiométrico para a curva conversão-tempo apresenta um ajuste razoável com os dados experimentais (figura 5.3.42), mesmo para conversões elevadas.

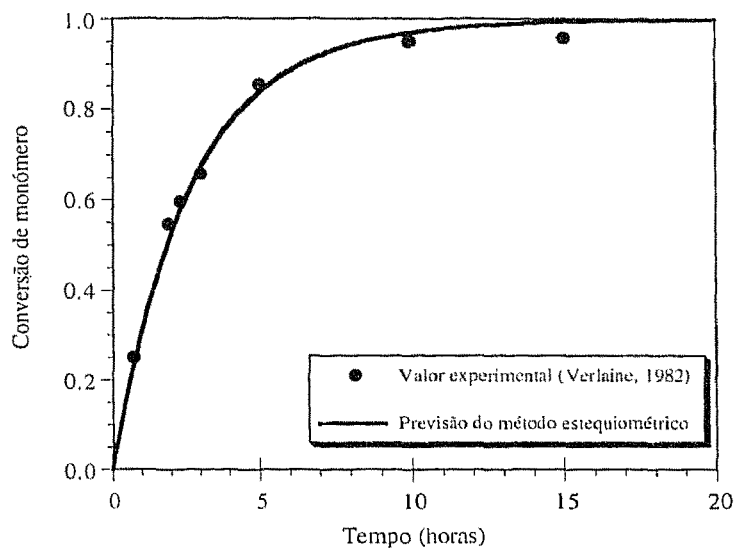


Figura 5.3.42 Comparação entre os dados experimentais de Verlaine (Verlaine, 1982) e a simulação pelo método estequiométrico da curva conversão-tempo. Usou-se na simulação o parâmetro $L = 1.92 \times 10^{-3} (\text{dm}^3)^{1/2} (\text{mol})^{-1/2} \text{s}^{-1}$ determinado experimentalmente.

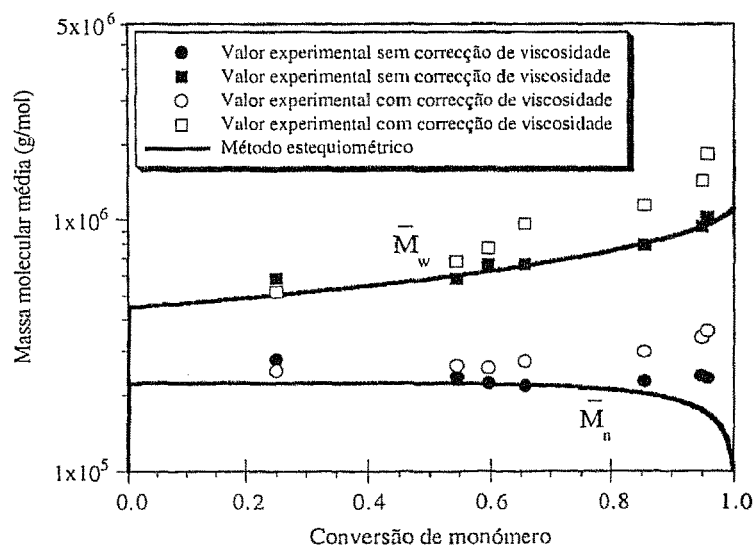


Figura 5.3.43 Comparação entre os valores experimentais das massas moleculares médias obtidas por Verlaine através de GPC com e sem correção de viscosidade (Verlaine, 1982) e a previsão do método estequiométrico. Parâmetros cinéticos usados: $C_M = 2.46 \times 10^{-4}$, $C_S = 0.34 \times 10^{-4}$, $C_P = 1.3 \times 10^{-4}$, $K = 0.66$.

Quando se compararam as massas moleculares experimentais obtidas em reactor fechado por Verlaine com as previsões do método estequiométrico calculadas com o conjunto de parâmetros cinéticos propostos por Chatterjee *et al.* (1977a) (ver figura 5.3.43), verifica-se que os valores teóricos são inferiores aos experimentais, tal como acontecia relativamente ao trabalho de Chatterjee *et al.*. Esta observação vem reforçar a possibilidade anteriormente discutida dos parâmetros cinéticos calculados por Chatterjee *et al.* não serem correctos devido às deficiências do modelo usado nesses cálculos.

Os resultados obtidos por Verlaine na polimerização em reactor contínuo do VAc estão na mesma gama dos resultados de Chatterjee *et al.* (1977b). Este facto deve-se às condições experimentais muito próximas (só é diferente a concentração de iniciador) usadas nos dois trabalhos. Na figura 5.4.44 compara-se a conversão e massa molecular média em peso, no estado transiente, com a previsão do método estequiométrico para o mesmo conjunto de parâmetros cinéticos usados na simulação do reactor fechado. A análise da curva de conversão indica a existência de um período de retardação, que certamente estará relacionado com a dificuldade relatada pelo autor em manter o sistema isento de oxigénio. A previsão da massa molecular pelo método estequiométrico apresenta-se mais uma vez bastante realista, embora se deva referir novamente que não se tratam de resultados definitivos dada a suspeita de que o conjunto de parâmetros cinéticos usados na simulação não se apresentar como o mais indicado.

Verlaine assinalou no seu trabalho que os modelos usados até essa data na polimerização do VAc eram pouco apropriados porque exigiam um conhecimento detalhado (método dos momentos - “modelos de conhecimento total”) da estrutura do polímero acabando sempre por ser necessário fazer sobre a cinética e sobre a própria matemática das equações geradas um certo número de aproximações, facto que foi já aqui relatado. Por isso, propôs-se usar na sua análise um “modelo de tendência”, modelo menos detalhado compreendido entre os modelos de “conhecimento total” e “caixa negra”. A descrição detalhada do modelo de tendência sai fora do âmbito deste trabalho, embora se possa referir que se trata de um modelo em que se procura obter informação acerca da qualidade do produto final, sem fazer uma descrição detalhada do processo de polimerização. Como é relatado por Verlaine, não se trata de um modelo rigoroso (por exemplo, considera sempre o estado pseudo-estacionário para radicais), embora seja considerado muito útil à engenharia química porque permite calcular as propriedades finais do polímero em reactores de tipos diversos e em diferentes condições de operação. Uma descrição pormenorizada deste modelo pode encontrar-se em Villermaux e Blavier (1984).

Aplicando o modelo de tendência aos resultados experimentais obtidos em reactor fechado, Verlaine tentou calcular um novo conjunto de parâmetros cinéticos para a

polimerização do VAc. Verificou no entanto que não seria possível com um único conjunto modelizar simultaneamente a evolução das massas moleculares médias em número e peso. Considerou por isso dois conjuntos diferentes que são: $C_M=2.82 \times 10^{-4}$, $C_S=0.0$, $C_P=8.57 \times 10^{-5}$, $K=0.48$ e $C_M=1.80 \times 10^{-4}$, $C_S=3.42 \times 10^{-5}$, $C_P=1.21 \times 10^{-4}$, $K=0.57$. A interpretação dos resultados experimentais obtidos em reactor contínuo foram feitos pelo autor com base nestes cálculos tendo no entanto obtido simulações que conduziam ao mesmo tipo de conclusões obtidas em Chatterjee *et al.* (1977b). Ou seja, era possível obter um ajuste razoável considerando o reactor em segregação total, mas o modelo para mistura máxima produzia previsões exageradamente elevadas. Mais uma vez, embora estudos independentes indicassem o estado de mistura máxima, com os modelos usados só se obtinham previsões razoáveis para a massa molecular média em peso admitindo o estado de segregação total. Assim, Verlaine para além de destacar as dificuldades experimentais na medida das massas moleculares médias por GPC, assinala a presença de um processo parasita que impede o crescimento da massa molecular média em peso.

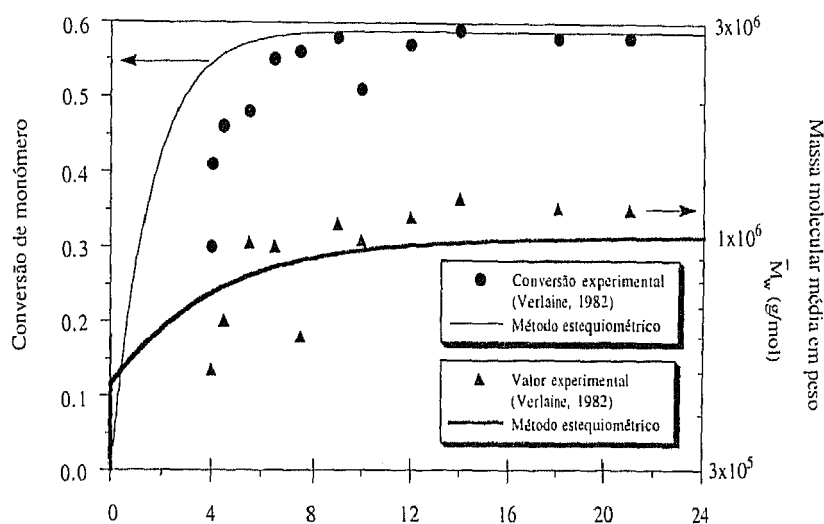


Figura 5.3.44 Comparação entre os valores experimentais de conversão e massa molecular média em peso (Verlaine, 1982) no estado transiente em reactor contínuo ($I_0=3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\tau=4.0$ horas) e as previsões do método estequiométrico com $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$, $C_P=1.3 \times 10^{-4}$, $K=0.66$.

Desta forma, o trabalho de Verlaine complementa a nível experimental trabalhos anteriores (note-se que em reactor fechado foram obtidas conversões próximas da total), continuando no entanto dificuldades na previsão da polimerização do VAc em reactor contínuo. A aplicação preliminar do método estequiométrico a estes sistemas permite concluir que estas

dificuldades poderão estar relacionadas com o facto dos modelos usados anteriormente apresentarem um carácter aproximado que se revela decisivo.

A polimerização do VAc foi realizada por Baade *et al.* (Baade *et al.*, 1982) em condições drasticamente diferentes de todos os trabalhos analisados anteriormente. Foi utilizado neste caso como iniciador da polimerização o peroxidocarbonato de dicitclohexil, que apresenta propriedades completamente distintas do AIBN. Em reactor fechado, a polimerização decorreu com o monómero em suspensão aquosa com a fracção volúmica de monómero entre 0.12 e 0.25. Para reactor contínuo, o estado de segregação total foi promovido realizando a polimerização também em suspensão com 4% em peso de agente dispersante. De modo a obter estado de mistura máxima, a polimerização realizou-se numa solução muito diluída tendo também sido usada uma alta velocidade de agitação (solução de VAc em *t*-butanol com fracção mássica de monómero de 15%). Os tempos de residência neste caso variaram entre 10 e 75 minutos tendo sido considerado atingido o estado estacionário para as massas moleculares depois de seis vezes o tempo de residência.

A análise da velocidade de decomposição do iniciador a diferentes concentrações permitiu aos autores estabelecer que neste caso se verifica uma dependência do tipo $k_d = 2.2 \times 10^{-4} + 4.0 \times 10^{-3} I_0 \quad s^{-1}$. Repara-se que mesmo no caso limite de concentração nula de iniciador verificar-se-ia uma velocidade de decomposição cerca de 24 vezes superior à do AIBN. Nas experiências em massa foi observado um nítido efeito de autoaceleração, presente no sistema desde o início da polimerização. Foi também determinado que neste caso a variação de volume do sistema durante a polimerização não tem influência na sua cinética.

A tentativa feita por Baade *et al.* para comparar os resultados experimentais com um modelo teórico não foi bem sucedida porque ao método usado (adaptação do método de Bamford e Tompa) foi adicionado um conjunto de hipóteses simplificativas (desprezar a transferência ao solvente, considerar a concentração de monómero constante, etc) que não são válidas para a polimerização do VAc. Os autores observaram também que o método dos momentos desenvolvido para o VAc por Nagasubramanian e Graessley (Nagasubramanian e Graessley, 1970a) não apresentava um bom acordo com os resultados experimentais obtidos. Este facto não é de estranhar dado que, nestas experiências, os fenómenos de iniciação e terminação são fundamentais dadas as concentrações e a natureza do iniciador usado. Por exemplo, nas condições da polimerização em massa o inverso do comprimento cadeia cinético inicial vale $(1/\nu)_{t=0} = 0.944 \times 10^{-3}$, valor que é cerca de dez vezes superior aos observados nos casos anteriores que, como se viu, apresentavam já uma influência significativa.

Com o objectivo de eliminar estas dificuldades, Taylor e Reichert publicaram um trabalho (Taylor e Reichert, 1985) em que era apresentado um modelo para a polimerização do VAc sem ignorar as etapas de iniciação e terminação. Este modelo tem como principais hipóteses simplificativas de partida o estado pseudo-estacionário para a concentração de radicais livres e as restrições de não considerar a existência de poliradicaís e moléculas com mais de uma ligação dupla terminal. A dedução das equações do modelo baseia-se nos balanços materiais a quatro diferentes populações moleculares: moléculas de polímero morto com e sem ligação dupla terminal e moléculas de polímero vivo com e sem ligação dupla terminal. A aplicação das definições dos respectivos momentos aos balanços assim obtidos, permite obter as equações de balanço para os próprios momentos. Essas equações, que não serão aqui apresentadas, apresentam a característica importante de a equação de balanço para um momento de ordem n depender de momentos de ordem $n+1$. Ou seja, mais uma vez, não se obtém um sistema de equações fechado. Esta limitação origina o uso de hipóteses simplificativas na resolução desses sistemas de equações de modo a que possam ser fechados. Uma dessas hipóteses é, por exemplo, considerar que é igual a proporção entre os momentos para ordens sucessivas (suficientemente elevadas), o que genericamente se pode escrever como:

$$\frac{\lambda_n^k}{\lambda_{n-1}^k} = \frac{\lambda_{n-1}^k}{\lambda_{n-2}^k} \quad (5.3.22)$$

em que λ_n^k representa o momento de ordem n para uma espécie k .

Com base nas equações apresentadas no artigo original (Taylor e Reichert, 1985), foi escrito um programa de computador que permite fazer a simulação do método dos momentos de uma ordem genérica n com uma condição de fecho do tipo (5.3.22) ou qualquer outra. Note-se que é necessário neste caso utilizar um integrador “stiff” dada a participação nas equações do modelo das etapas de iniciação e terminação.

Nas simulações efectuadas por Taylor e Reichert, para descrever o efeito de autoaceleração das polimerizações em massa, foi usada uma correlação puramente empírica para a variação da constante de terminação com o tempo:

$$\frac{k_{td}}{k_{td0}} = \exp(-5.81 \times 10^{-3} I_0^{0.2} t) \quad (5.3.23)$$

em que o tempo de reacção t está representado em segundos. Por enquanto, e para efeitos de comparação do método dos momentos com o método estequiométrico, será também usada esta correlação.

Na figura 5.3.45 está representada a comparação entre os resultados experimentais (Baade *et al.*, 1982) para a evolução da conversão de monómero com o tempo e a respectiva previsão do método estequiométrico. É bem notório desta representação a existência de um efeito de autoaceleração presente no sistema praticamente desde o início da reacção.

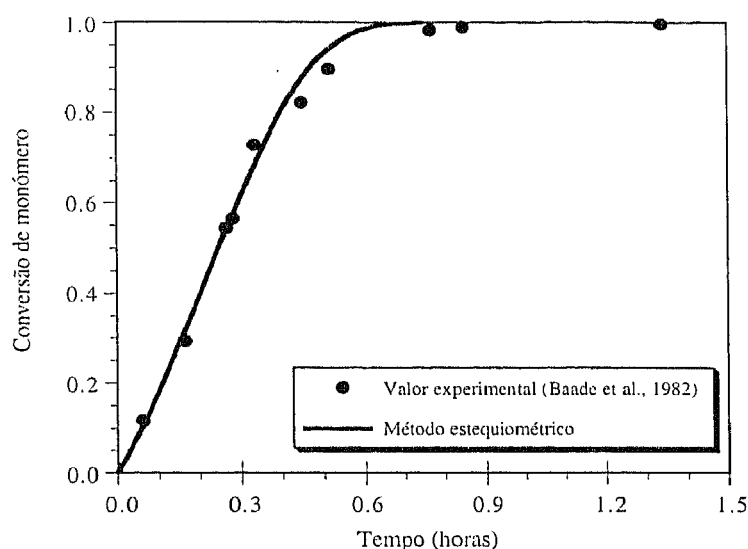


Figura 5.3.45 Comparação entre os resultados experimentais (Baade *et al.*, 1982) e previsão do método estequiométrico para a evolução da conversão com o tempo na polimerização do VAc em reactor fechado. Polimerização em suspensão com $M_0=10.82 \text{ mol/dm}^3$ e $I_0=1.627 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Taylor e Reichert fizeram a previsão das massas moleculares médias para reactor fechado em suspensão pelo método dos momentos usando o conjunto de parâmetros cinéticos anteriormente determinados para a polimerização do VAc em Graessley *et al.* (1969) e Chatterjee *et al.* (1977a). Com base nos mesmos parâmetros, este sistema foi também simulado pelo método estequiométrico estando os resultados obtidos representados na figura 5.3.46. O bom que existe entre o método estequiométrico e os dados experimentais parece indicar que os parâmetros cinéticos usados estão correctos, facto que não é de estranhar dado que já foi assinalado neste trabalho que as condições experimentais usadas em Graessley *et al.* (1969) permitiram obter uma boa estimativa de C_M e C_P . Por outro lado, a concordância entre o método dos momentos e método estequiométrico é boa até se atingirem conversões elevadas. Quando a conversão se aproxima de um, o método dos momentos prevê um aumento significativo da massa molecular média em peso que não é confirmada experimentalmente. A principal causa deste facto é a aproximação matemática usada para obter um sistema fechado de equações, a qual origina a divergência dos momentos de ordem superior a um. Ou seja, o

artifício matemático que a condição de fecho constitui revela-se decisivo na inaplicabilidade do método dos momentos, principalmente a conversões elevadas.

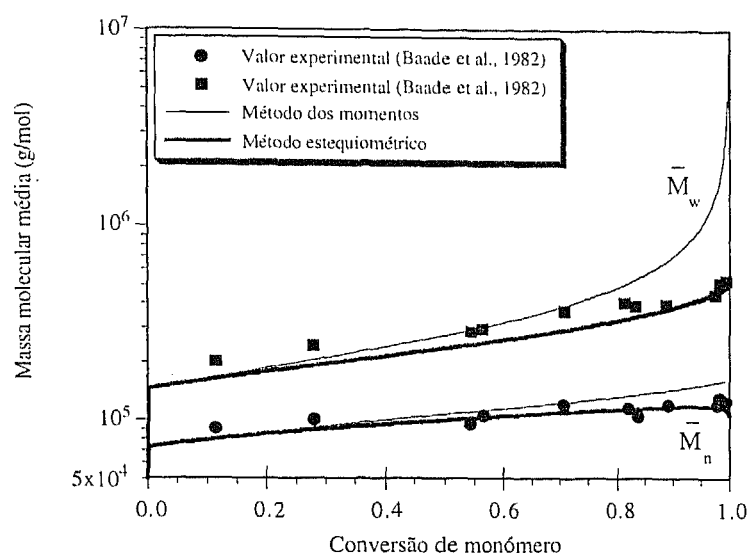


Figura 5.3.46 Comparação entre os resultados experimentais das massas moleculares médias (Baade *et al.*, 1982) e as previsões do método estequiométrico e método dos momentos. Reactor fechado em suspensão com $M_0=10.82 \text{ mol/dm}^3$ e $I_0=1.627 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Parâmetros cinéticos usados: $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $K=0.66$ e $C_P=2.36 \times 10^{-4}$.

Este crescimento inexplicável da massa molecular média em peso previsto pelo método dos momentos obrigou Taylor e Reichert a introduzir no seu modelo um efeito na polimerização da ligação dupla pendente análogo ao da constante de terminação, ou seja, a constante cinética de polimerização da ligação dupla terminal deveria diminuir com o tempo de acordo com uma expressão do tipo $k_{p2}^*/k_{p20}^* = \exp(-Ct)$. Este efeito apresenta-se no entanto como um artifício matemático usado para compensar o aumento significativo previsto pelo método dos momentos para a massa molecular média em peso e que mesmo assim não é totalmente eliminado. As previsões mais rigorosas do método estequiométrico demonstraram que não é necessário recorrer a este tipo de artifícios, tendo portanto esta ideia sido abandonada neste trabalho.

Na figura 5.3.47 representa-se o momento de segunda ordem para unidades de monómero polimerizado calculado pelo método estequiométrico e método dos momentos. Enquanto que o método estequiométrico prevê a estabilização deste momento para tempos de reacção elevados (conversão total), o método dos momentos prevê um crescimento contínuo acabando mesmo por divergir para infinito. Como foi assinalado, este aspecto é fundamental no

cálculo da massa molecular média em peso final em reactor fechado, afectando também decisivamente os cálculos relativos a reactor contínuo em segregação total como adiante se verá.

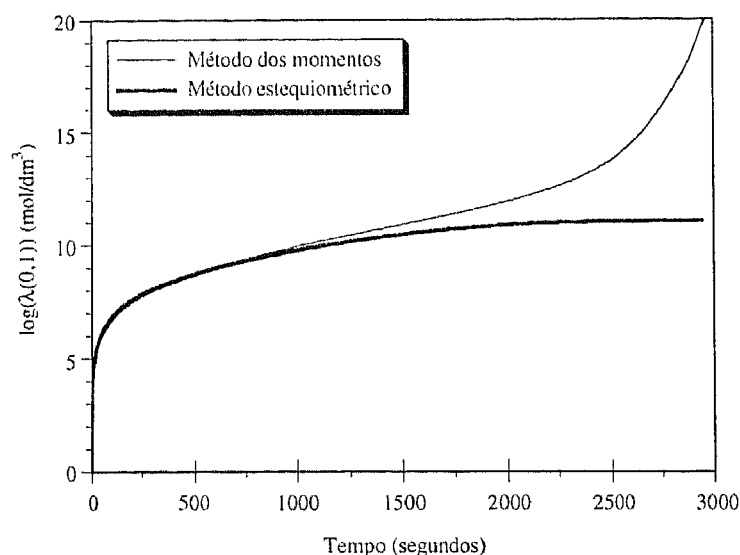


Figura 5.3.47 Momento de segunda ordem para unidades de monómero polimerizado em função do tempo de reacção calculado pelo método estequiométrico e método dos momentos. Reactor fechado em suspensão com $M_0=10.82 \text{ mol/dm}^3$ e $I_0=1.627 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Parâmetros cinéticos usados: $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $K=0.66$ e $C_P=2.36 \times 10^{-4}$.

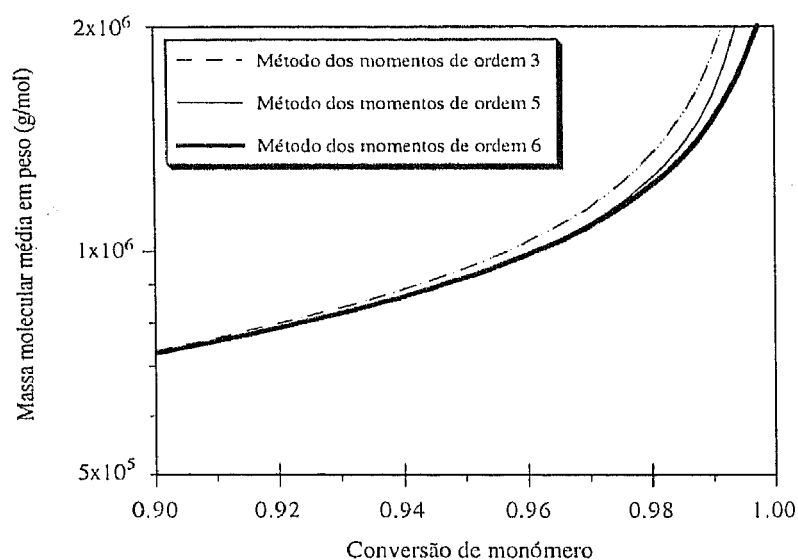


Figura 5.3.48 Massa molecular média em peso calculada pelo método dos momentos com diferentes ordens para a condição de fecho.

De maneira a avaliar a influência da ordem de aproximação para a condição de fecho utilizada nas simulações realizadas com o método dos momentos, os cálculos relativos a reactor fechado nas condições assinaladas anteriormente, foram feitos variando a ordem do método. Na figura 5.3.48 estão representados os resultados obtidos para a massa molecular média em peso, verificando-se que é possível assinalar uma ligeira diferença entre previsões de ordens sucessivas apenas para conversões elevadas. Para além disso, não é possível eliminar a descontinuidade relativa aos momentos de ordem superior a um para conversão total, tratando-se portanto de uma incorrecção inerente ao método dos momentos.

A simulação do reactor contínuo em segregação completa é feita por integração da solução obtida em reactor fechado, tendo em conta a distribuição de tempos de residência do reactor, sendo no estado estacionário válida a equação (5.3.14). As propriedades do polímero neste tipo de reactores para o estado transiente são obtidas tendo em atenção a seguinte igualdade:

$$P_{SCSTR} = P_{BR}e^{\frac{-t}{\tau}} + \int_0^t P_{BR}(t') \frac{e^{\frac{-t'}{\tau}}}{\tau} dt' \quad (5.3.24)$$

a derivação da equação anterior permite também estabelecer a seguinte relação:

$$\frac{P_{SCSTR}}{dt} = e^{\frac{-t}{\tau}} \left(\frac{dP_{BR}(t')}{dt'} \right)_{t'=t} \quad (5.3.25)$$

As simulações efectuadas com o método estequiométrico para reactor contínuo em segregação total foram feitas usando a equação (5.3.24) com o integral avaliado pela regra de Simpson a partir da solução em reactor fechado, e também de uma forma mais automática por integração simultânea do reactor fechado em conjunto com as novas variáveis definidas pela equação (5.3.25). Os resultados obtidos das duas maneiras são obviamente iguais. Na figura 5.3.49 estão representadas as comparações entre os resultados experimentais obtidos por Baade *et al.* para reactor contínuo em suspensão e as previsões do método estequiométrico e método dos momentos. É afirmado no trabalho de Baade *et al.* que nas condições experimentais praticadas a mistura no reactor estaria no estado de segregação total. No entanto, a previsão do método estequiométrico para reactor contínuo em segregação total apresenta valores inferiores aos observados experimentalmente. Este facto, é um pouco estranho dada a precisão relativamente boa conseguida por este método para o correspondente reactor fechado (figura 5.3.46) pois verifica-se apenas um desvio pouco significativo para baixas conversões de monómero (que será corrigido adiante), esperando-se portanto uma boa representação também do reactor segregado. De modo a saber se a distribuição de tempos de residência estaria na

origem deste problema, foram feitas simulações usando a fórmula mais geral para uma cascata de reactores contínuos. Como se observa na figura 5.3.49, o efeito conseguido tem o sentido contrário do pretendido e portanto a explicação não deve estar neste facto. O mesmo reactor foi simulado considerando agora para o sistema o estado de micromistura, tendo sido obtida para conversões elevadas uma previsão superior ao valor observado experimentalmente. Este tipo de análise leva a suspeitar que provavelmente o estado da mistura no reactor não seria de segregação total nem de micromistura, mas sim um estado intermédio entre estes dois casos limite.

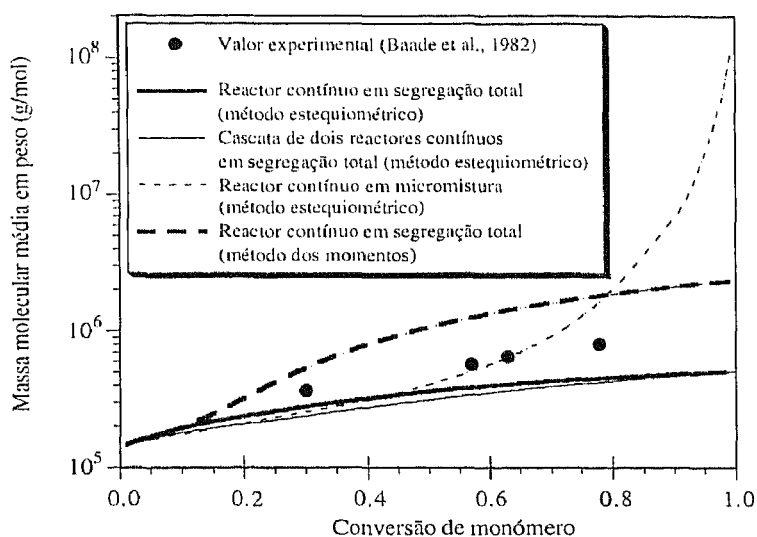


Figura 5.3.49 Comparação entre a massa molecular média em peso obtida experimentalmente por Baade *et al.* (1982) para reactor contínuo em suspensão e as previsões do método estequiométrico e método dos momentos. $M_0=10.82$ mol/dm³ e $I_0=1.627 \times 10^{-2}$ mol/dm³. Parâmetros cinéticos usados: $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $K=0.66$ e $C_P=2.36 \times 10^{-4}$.

O reactor contínuo em segregação total foi também simulado pelo método dos momentos anteriormente apresentado. Na figura 5.3.49 está também representada a previsão deste método verificando-se que apresenta valores superiores aos observados. No entanto, a simulação com este método apresenta particularidades que importa referir. Se na simulação do reactor segregado as equações relativas ao método dos momentos forem integradas com o tempo como variável independente, a previsão obtida para a massa molecular média em peso é necessariamente infinita porque como foi dito anteriormente, este método prevê a divergência dos momentos de ordem superior a um (ver figuras 5.3.46 e 5.3.47). Esta situação pode ser evitada se for usada como variável de integração a conversão de monómero, impedindo assim a divergência dos momentos para infinito desde que a conversão não atinja valores críticos,

origem deste problema, foram feitas simulações usando a fórmula mais geral para uma cascata de reactores contínuos. Como se observa na figura 5.3.49, o efeito conseguido tem o sentido contrário do pretendido e portanto a explicação não deve estar neste facto. O mesmo reactor foi simulado considerando agora para o sistema o estado de micromistura, tendo sido obtida para conversões elevadas uma previsão superior ao valor observado experimentalmente. Este tipo de análise leva a suspeitar que provavelmente o estado da mistura no reactor não seria de segregação total nem de micromistura, mas sim um estado intermédio entre estes dois casos limite.

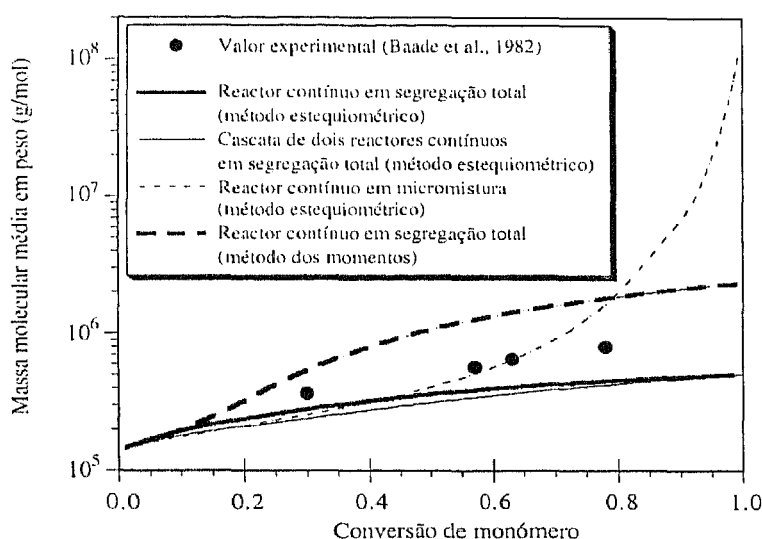


Figura 5.3.49 Comparação entre a massa molecular média em peso obtida experimentalmente por Baade *et al.* (1982) para reactor contínuo em suspensão e as previsões do método estequiométrico e método dos momentos. $M_0=10.82$ mol/dm³ e $I_0=1.627 \times 10^{-2}$ mol/dm³. Parâmetros cinéticos usados: $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $K=0.66$ e $C_P=2.36 \times 10^{-4}$.

O reactor contínuo em segregação total foi também simulado pelo método dos momentos anteriormente apresentado. Na figura 5.3.49 está também representada a previsão deste método verificando-se que apresenta valores superiores aos observados. No entanto, a simulação com este método apresenta particularidades que importa referir. Se na simulação do reactor segregado as equações relativas ao método dos momentos forem integradas com o tempo como variável independente, a previsão obtida para a massa molecular média em peso é necessariamente infinita porque como foi dito anteriormente, este método prevê a divergência dos momentos de ordem superior a um (ver figuras 5.3.46 e 5.3.47). Esta situação pode ser evitada se for usada como variável de integração a conversão de monómero, impedindo assim a divergência dos momentos para infinito desde que a conversão não atinja valores críticos,

próximos de um. Por exemplo, a simulação aqui apresentada foi obtida integrando o reator fechado só até conversão de 0.99. Com este tipo de artifícios é possível fazer aproximar as previsões dos valores observados não sendo no entanto respeitada a escala do tempo. Nas simulações com o método estequiométrico esta escala foi inteiramente respeitada, nomeadamente o facto de a polimerização decorrer até seis tempos de passagem.

O estado de micromistura em reator contínuo foi promovido por Baade *et al.* realizando a polimerização em solução diluída de *t*-butanol e usando uma alta velocidade de agitação (1600 rpm). Taylor e Reichert simularam este sistema pelo método dos momentos usando para parâmetros cinéticos os valores anteriormente determinados por Chatterjee *et al.*, com excepção de C_P que foi calculado para a nova concentração de solvente usada. Utilizaram para este efeito os valores de C_P determinados a diferentes concentrações de solvente em Chatterjee *et al.* (1977a), estabelecendo a correlação: $C_P = 2.25 \times 10^{-4} \exp(-0.223S)$. Sendo que S continua a representar a razão inicial de solvente para monómero. Foi então estimado o valor $C_P = 0.520 \times 10^{-4}$ como válido para as condições das experiências de Baade *et al.* ($S=6.58$).

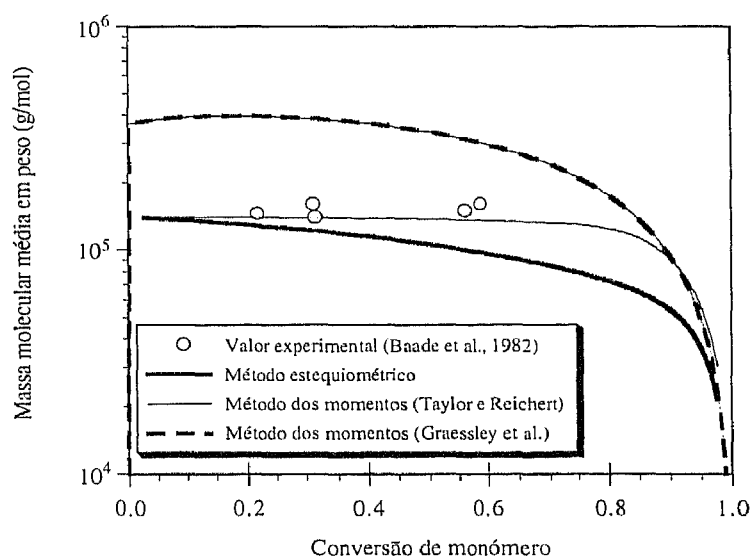


Figura 5.3.50 Comparação entre a massa molecular média em peso obtida experimentalmente por Baade *et al.*, 1982 para reator contínuo em solução de *t*-butanol e as previsões do método estequiométrico e método dos momentos. $S=6.58$ $I_0=2.115 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Parâmetros cinéticos usados: $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $K=0.66$ e $C_P=0.520 \times 10^{-4}$ e $C_S=0.34 \times 10^{-4}$.

Na figura 5.3.50 está representada a comparação entre os resultados experimentais de Baade *et al.* (reator contínuo com micromistura) para massa molecular média em peso e as

previsões do método dos momentos e método estequiométrico. A previsão do método estequiométrico é inferior aos valores observados experimentalmente, sendo o baixo valor de C_p usado na simulação a principal explicação para este facto. As fortes variações impostas a C_p em função da concentração de solvente parecem ser um pouco artificiais e de modo a poder justificar resultados experimentais que seriam inexplicáveis com os modelos usados. É o caso do método dos momentos que prevê a gelificação deste sistema se for usado para C_p o valor determinado das experiências em massa ($C_p=2.36 \times 10^{-4}$) que como se mostrou anteriormente apresenta-se muito mais realista. Na figura 5.3.49 representou-se também a previsão do sistema calculada com o método dos momentos de acordo com Graessley *et al.*, ou seja sem ter em conta os efeitos de iniciação e terminação. Como se observa, as previsões obtidas nestes pressupostos são completamente inválidas porque nas condições experimentais praticadas, os efeitos de iniciação e terminação são fundamentais. Ao analisar os resultados experimentais de Baade *et al.* em solução diluída de *t*-butanol deve ter-se em atenção que estes estão sujeitos a um nível superior de erro experimental na medida das massas moleculares médias. Baade *et al.* apontam para os resultados experimentais erros de medida na gama de 10 a 15%, para além das medições por osmometria de membrana serem bastante sensíveis à presença de pequenas moléculas, facto que é bastante significativo nas experiências em solução muito diluída.

5.3.4 Uma análise moderna da polimerização do acetato de vinilo com nova estimativa de parâmetros cinéticos.

Da análise feita na secção anterior relativamente a dados experimentais da polimerização do VAc em diversas condições e sua comparação com modelos anteriormente propostos e método estequiométrico, resultam duas conclusões fundamentais. A primeira é que foram aplicados modelos a condições experimentais para as quais não são inteiramente válidos certos pressupostos em que se baseiam esses modelos, nomeadamente o facto de serem desprezáveis os efeitos de iniciação e terminação. Este facto, aliado a simplificações matemáticas inerentes à sua concepção, leva a suspeitar que certas estimativas de parâmetros cinéticos feitas com esses modelos (método dos momentos) poderão não ser completamente correctas. O segundo facto relevante que resulta da análise feita na secção anterior é que poderá não estar completo o esquema cinético considerado até aqui para a polimerização do VAc, ou seja, não têm sido considerados certos mecanismos cinéticos que só mais recentemente se provou terem um papel fundamental nas polimerizações radiculares.

Estes novos mecanismos terão um papel preponderante na explicação de certos resultados experimentais, nomeadamente, a terminação por radicais primários nas polimerizações em solução muito diluída.

O método estequiométrico, dado o seu maior rigor matemático, será usado nesta secção para fazer uma nova estimativa de parâmetros cinéticos da polimerização do VAc a partir dos resultados experimentais de diversos autores anteriormente apresentados. Para além disso, o método estequiométrico permite introduzir novos mecanismos no esquema cinético de uma forma praticamente automática. Este facto permitirá que a análise agora feita tenha em conta os novos mecanismos cinéticos anteriormente mencionados, numa perspectiva mais moderna das polimerizações radiculares.

Uma das motivações desta análise começa quando se repara na grande dispersão existente na estimativa de parâmetros cinéticos da polimerização do VAc, nomeadamente no que diz respeito a C_P e K . Na tabela 5.3.9 estão resumidos valores encontrados por diversos autores para estes parâmetros, todos à temperatura de 60 C. Pode verificar-se que principalmente para C_P existe uma gama de variação muito larga. Este facto não pode ser totalmente atribuído aos dados experimentais usados na determinação desses parâmetros, dado que, como foi assinalado na secção anterior, diferentes autores nas mesmas condições de polimerização obtiveram resultantes experimentais análogos. Por esta razão, resolveu-se neste trabalho encontrar um novo conjunto de parâmetros cinéticos com o qual pudesse ser feita, de uma forma geral, a previsão da polimerização do VAc quaisquer que sejam as condições experimentais praticadas.

O conjunto de dados experimentais medidos por Graessley *et al.* (1969) é o que apresenta informação em maior e melhor qualidade para a determinação de K e C_P devido às três seguintes razões:

a) As experiências foram feitas com muito baixa velocidade de polimerização, sendo neste caso efectivamente desprezáveis os efeitos de iniciação e terminação, tal como foi assinalado na secção anterior. Este facto é importante porque reduz o número de parâmetros a otimizar.

b) O facto da iniciação e terminação serem desprezáveis permite determinar inequivocamente C_M a partir da massa molecular média em número inicial. Restam apenas K e C_P para determinar.

c) Para além das massas moleculares médias, nestas experiências, foram medidas as massas moleculares depois de hidrolisadas e reacetiladas as amostras de PVAc. Este facto permite quebrar alguma correlação que pudesse existir entre os parâmetros se a determinação fosse feita apenas com as massas moleculares médias das amostras de PVAc.

Tabela 5.3.9 Valores de K e C_p determinados por diversos autores para a polimerização do VAc, todos a 60 C.

K	C_p	Condições experimentais	Referência
0.80	1.8×10^{-4}	Massa	Stein (1964b)
0.80	1.2×10^{-4}	Massa	Graessley e Mittelhauser (1967)
0.66	2.3×10^{-4}	Massa	Graessley <i>et al.</i> (1969)
0.66	1.3×10^{-4}	Solução, $S=2$	Chatterjee <i>et al.</i> (1977a)
0.66	1.2×10^{-4}	Solução, $S=3$	Chatterjee <i>et al.</i> (1977a)
0.66	0.6×10^{-4}	Solução, $S=6$	Chatterjee <i>et al.</i> (1977a)
0.66	0.52×10^{-4}	Solução, $S=6.58$	Taylor e Reichert (1985)
0.226	3.03×10^{-4}	Solução, $S=2$	Villermoux <i>et al.</i> (1983)
0.80	1.40×10^{-4} a 3.03×10^{-4}		Lindemann, 1967 (citado em Taylor e Reichert, 1985)
0.80	1.50×10^{-4}		Lindemann (1971) (citado em Taylor e Reichert, 1985)
0.66	3.03×10^{-4}		Hamer (1983) (citado em Taylor e Reichert, 1985)
-	1.20×10^{-4} a 47.0×10^{-4}		Brandrup e Immergut (1975) (<i>Polymer Handbook</i>)

Desta forma, foi escrito um programa de computador em que as massas moleculares médias do PVAc são previstas em conjunto com as massas moleculares depois de saponificação e reacetilação. Para além disso, foi adicionada uma subrotina de optimização. Os pontos experimentais tabelados em Graessley *et al.* (1969) foram usados para optimizar K e C_p pela técnica dos mínimos quadrados. Foi estabelecido como função objectivo a minimização dos quadrados dos erros relativos (de modo a obter a mesma ordem de grandeza) para cada ponto experimental. A função objectivo usada é descrita pela equação (5.3.26). Nessa equação, NPM_n representa o número de pontos experimentais de massa molecular média em número original, ou seja, antes de saponificação e reacetilação. \bar{M}_{ne} e \bar{M}_n representam os valores dessas massas medidas experimentalmente e previstas pelo método estequiométrico, respectivamente. Analogamente, NPM_{nsr} é o número de pontos experimentais da massa molecular média em número depois de saponificação e reacetilação, sendo $(\bar{M}_{ne})_{s,r}$ e $(\bar{M}_n)_{s,r}$

os respectivos valores experimentais e previstos pelo método estequiométrico. O significado das variáveis com w é o mesmo só que agora referindo-se às massas moleculares médias em peso. No trabalho de Graessley *et al.* encontram-se pontos experimentais (a 60 °C) distribuídos por $NPM_n=7$, $NPM_w=12$, $NPM_{nsr}=6$, $NPM_{wsr}=5$. Trata-se portanto de uma optimização de $NPAR = 2$ parâmetros com um número total de $NP=30$ pontos experimentais.

$$\begin{aligned}
 FOB = & \sum_{i=1}^{NPM_n} \left(\frac{\bar{M}_{ne} - \bar{M}_n}{\bar{M}_{ne}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{NPM_w} \left(\frac{\bar{M}_{we} - \bar{M}_w}{\bar{M}_{we}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{NPM_{nsr}} \left(\frac{(\bar{M}_{ne})_{s,r} - (\bar{M}_n)_{s,r}}{(\bar{M}_{ne})_{s,r}} \right)^2 \\
 & + \sum_{i=1}^{NPM_{wsr}} \left(\frac{(\bar{M}_{we})_{s,r} - (\bar{M}_w)_{s,r}}{(\bar{M}_{we})_{s,r}} \right)^2
 \end{aligned} \quad (5.3.26)$$

Desta optimização resultou como nova estimativa para os parâmetros optimizados $K=0.71$ e $C_p=1.92 \times 10^{-4}$. Nas figuras 5.3.51 e 5.3.52 estão representadas as comparações entre os resultados experimentais de Graessley *et al.* (1969) e as previsões do método estequiométrico obtidas considerando os valores dos parâmetros antes e depois da optimização (note-se que o valor $C_M=2.4 \times 10^{-4}$ passa a ser definitivo e resulta do valor da massa molecular média em número inicial). O valor previsto para as massas moleculares médias antes de saponificação e reacetilação permanece praticamente inalterado quando se utilizam os dois diferentes conjuntos de parâmetros cinéticos. Este facto indica que a determinação dos dois parâmetros apenas a partir deste conjunto de dados experimentais está sujeita a um certo grau de correlação. Pode no entanto observar-se na figura 5.3.51 que a previsão da massa molecular média em número (a diferença na massa molecular média em peso é imperceptível) depois de saponificação e reacetilação melhora depois da optimização, ou seja, a introdução destes dados experimentais na optimização permite obter uma estimativa qualitativa e quantitativamente melhor para K e C_p .

A análise estatística desta optimização foi feita calculando contornos (elipses de erro) dos parâmetros com níveis de confiança de 95% e 99%. Estes contornos foram calculados recorrendo à relação (ver por exemplo Rossignoli e Duever, 1995):

$$[\Theta - \Theta_c]^T JAC_c^T JAC_c [\Theta - \Theta_c] \leq NPAR \times S^2 \times F_{(NPAR, NP-NPAR, 1-\alpha_F)} \quad (5.3.27)$$

em que Θ representa o vector de parâmetros a optimizar, Θ_c é a estimativa desse vector calculada pelos mínimos quadrados e JAC_c representa a matriz ($NP \times NPAR$) jacobiano das derivadas das previsões do modelo relativamente aos parâmetros. Como é desconhecida a variância dos pontos experimentais, a sua estimativa, é feita por $S^2 = FOB(\Theta_c)/(NP - NPAR)$,

representando $F_{(NPAR, NP-NPAR, 1-\alpha_F)}$ o valor da distribuição F com $NPAR$ e $NP-NPAR$ graus de liberdade, sendo $1 - \alpha_F$ o nível de confiança escolhido.

Na figura 5.3.53 estão representados os contornos com níveis de confiança em torno da estimativa do método estequiométrico, calculados com níveis de 95 e 99%. Na figura 5.3.54 estão também representadas as estimativas para K e C_P obtidas anteriormente por diversos autores (ver tabela 5.3.9). O facto de apenas a estimativa anteriormente proposta por Graessley *et al.* (1969) estar contida no contorno com nível de confiança de 99% não pode ser totalmente justificada por terem sido os dados experimentais deste autor usados na optimização feita pelo método estequiométrico. Na realidade, dados de outros autores apresentam a mesma forma de variação das massas moleculares que é devida apenas a K e C_P , como se verifica por exemplo para os dados de Stein (1964b) que podem também ser muito bem reproduzidos usando esta nova estimativa (à parte do problema com os valores iniciais já discutido mas que não influenciam K e C_P). Desta forma, a grande dispersão existente nas estimativas destes parâmetros explica-se mais logicamente com o carácter aproximado dos modelos usados para as obter do que com os resultados experimentais. A estimativa agora obtida pelo método estequiométrico ($K=0.71$, $C_P=1.92 \times 10^{-4}$ e $C_M=2.4 \times 10^{-4}$) passa a ser definitiva no âmbito deste trabalho e será usada na análise de quaisquer resultados independentemente das condições experimentais ou autor do trabalho.

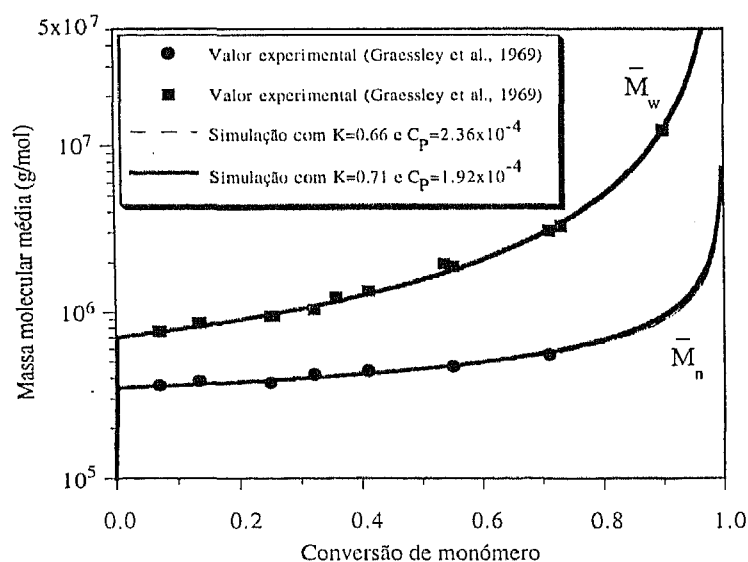


Figura 5.3.51 Comparação dos resultados experimentais de Graessley *et al.* (1969) para as massas moleculares médias de PVAc e as previsões do método estequiométrico antes e depois da optimização de K e C_P . Antes da optimização $K=0.66$ e $C_P=2.36 \times 10^{-4}$, depois da optimização $K=0.71$ e $C_P=1.92 \times 10^{-4}$.

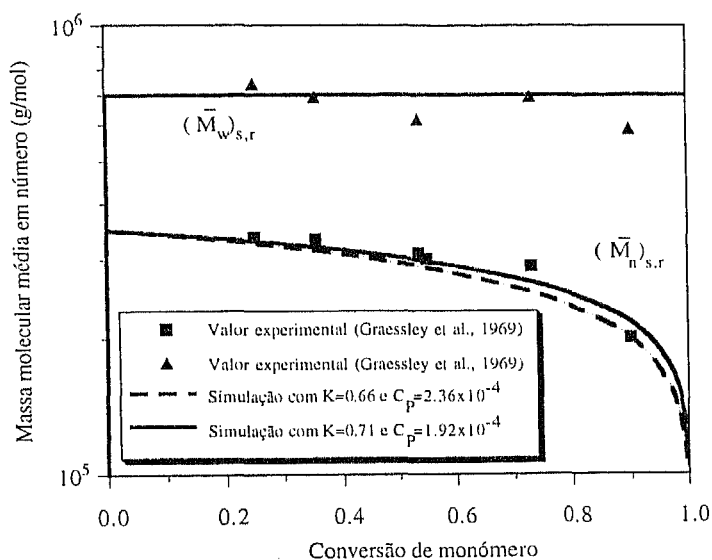


Figura 5.3.52 Comparação dos resultados experimentais de Graessley *et al.* (1969) para as massas moleculares médias de PVAc depois de saponificação e reacetilação e as previsões do método estequiométrico antes e depois da otimização de K e C_p . Antes da otimização $K=0.66$ e $C_p=2.36 \times 10^{-4}$, depois da otimização $K=0.71$ e $C_p=1.92 \times 10^{-4}$.

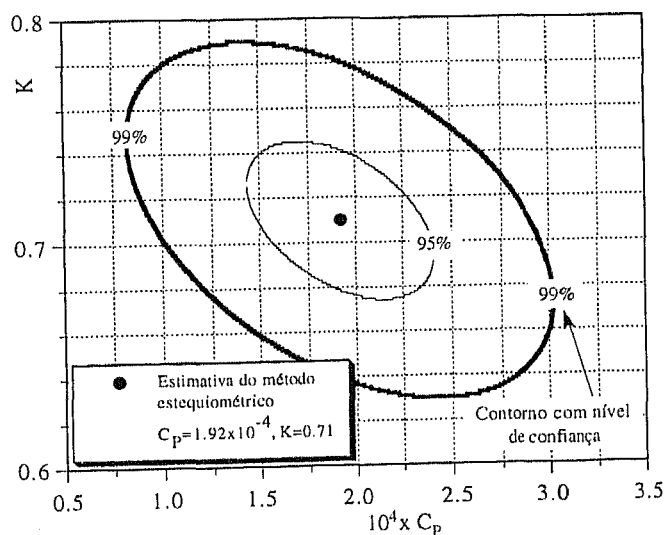


Figura 5.3.53 Contornos com níveis de confiança de 95 e 99% em torno da estimativa do método estequiométrico $K=0.71$ e $C_p=1.92 \times 10^{-4}$.

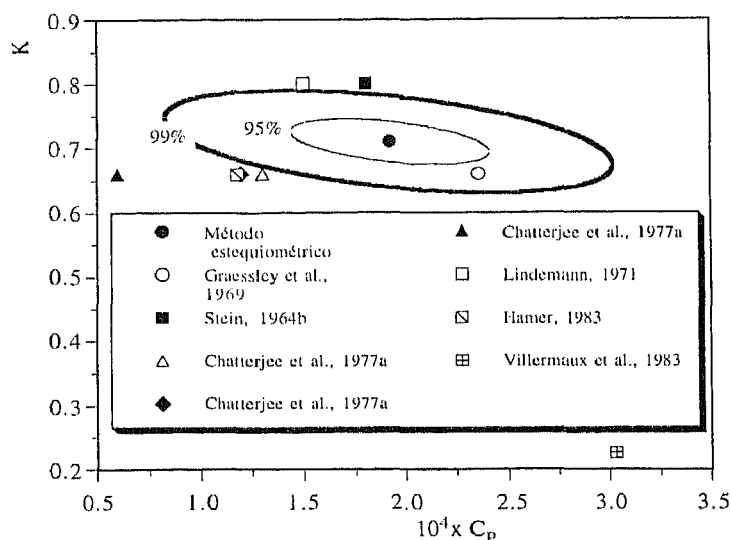


Figura 5.3.54 Comparação da estimativa do método estequiométrico para K e C_p e respectivos contornos de níveis de confiança com estimativas para os mesmos parâmetros propostas por diversos autores.

Depois de obtida esta estimativa, tentou-se calcular as constantes individuais de transferência ao polímero, ou seja, distinguindo os valores para ramos saponificáveis dos não saponificáveis, calculando portanto, $C_{Pns} = k_{Pns}/k_{p1}$ e $C_{Ps} = k_{ps}/k_{p1}$. A otimização sobre estes parâmetros foi feita tendo em conta o valor de C_p anteriormente determinado ou seja a restrição $C_p = C_{Pns} + C_{Ps} = 1.92 \times 10^{-4}$. Trata-se portanto de uma otimização com apenas um parâmetro e não adianta otimizar sobre as massas moleculares médias originais (antes de saponificação e reacetilação) dado que estas são sensíveis apenas ao valor global da constante de transferência ao polímero, ou seja, a C_p . Por esta razão, só se devem ter em conta as massas moleculares depois de saponificação e reacetilação, estas sim, sensíveis aos diferentes processos de transferência ao polímero. Da otimização feita de acordo com a técnica dos mínimos quadrados resultou no entanto que as constantes cinéticas dos dois processos devem ser iguais, ou seja: $C_{Pns} = C_{Ps} = 0.96 \times 10^{-4}$. Note-se no entanto que este resultado é muito sensível ao erro experimental na medida das massas moleculares médias depois de saponificação e reacetilação principalmente da média em peso (ver figura 5.3.52).

Para verificar se este novo conjunto de parâmetros cinéticos permitia fazer a transição entre a polimerização do VAc em massa e solução, foram simuladas as condições experimentais relatadas em Chatterjee *et al.* (1977a,) ou seja, a polimerização em reactor fechado (60 C) do VAc em solução de t-butanol com diferentes concentrações de solvente. Escolheu-se este

conjunto de dados experimentais não só devido à grande quantidade de informação que proporcionam mas também devido às precauções experimentais com que foram obtidos (ausência de inibição).

Nas figuras 5.3.55 a 5.3.57 estão representadas as comparações entre o valor das massas moleculares médias medido experimentalmente e as previsões do método estequiométrico antes e depois da optimização feita sobre K e C_P . A realização destas simulações obriga também a conhecer um novo valor de C_S , dado que como foi demonstrado na secção anterior a determinação feita em Chatterjee *et al.* (1977a) não está completamente correcta porque não tem em conta os efeitos de iniciação e terminação. Uma estimativa mais rigorosa deste valor foi obtida recorrendo à equação de Mayo (com efeitos de iniciação) e ao valor da massa molecular média em número inicial para $S=2$ (a razão da escolha desta concentração para este cálculo ficará mais clara adiante), resultando o valor $C_S=0.27 \times 10^{-4}$.

A figura 5.3.55 mostra que para $S=2$ e $I_0=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (o efeito para as outras concentrações de iniciador é semelhante), o novo conjunto de parâmetros apresenta uma previsão muito mais satisfatória, não podendo este facto ser atribuído ao novo valor de C_S dado que este afecta principalmente os valores iniciais das massas moleculares sendo a forma da curva afectada pela variação em K e C_P .

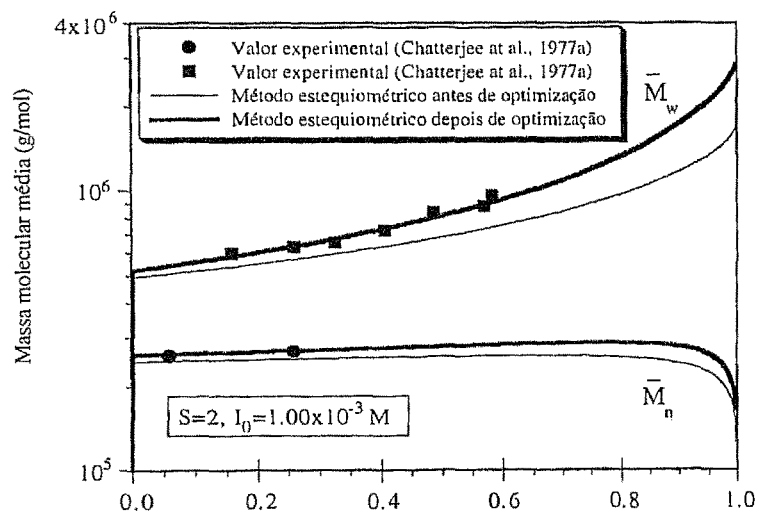


Figura 5.3.55 Resultados experimentais (Chatterjee *et al.*, 1977a, $S=2$, $I_0=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) para as massas moleculares médias de PVAc e previsões do método estequiométrico antes e depois de optimização de parâmetros cinéticos. Antes da optimização $K=0.66, C_P=1.3 \times 10^{-4}$, $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$. Depois da optimização $K=0.71, C_P=1.92 \times 10^{-4}$, $C_M=2.4 \times 10^{-4}$, $C_S=0.27 \times 10^{-4}$.

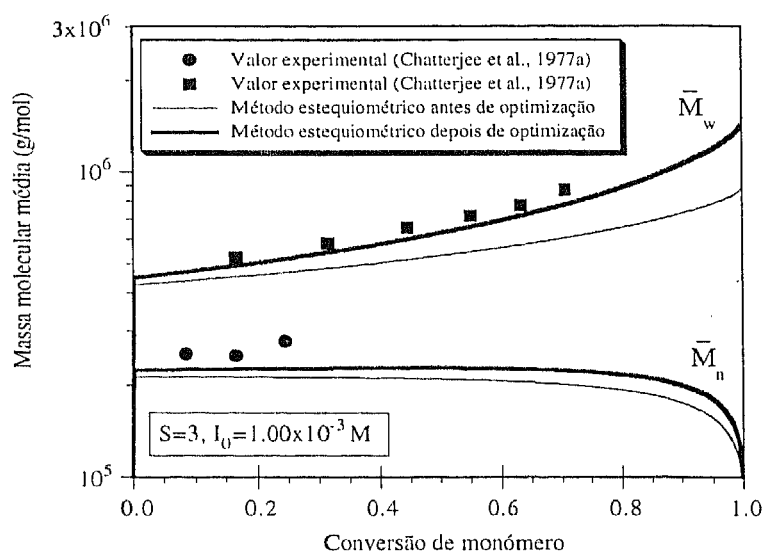


Figura 5.3.56 Resultados experimentais (Chatterjee *et al.*, 1977a, $S=3$, $I_0=1.0 \times 10^{-3}$ mol/dm³) para as massas moleculares médias de PVAc e previsões do método estequiométrico antes e depois de otimização de parâmetros cinéticos. Antes da otimização $K=0.66$, $C_p=1.2 \times 10^{-4}$, $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$. Depois da otimização $K=0.71$, $C_p=1.92 \times 10^{-4}$, $C_M=2.4 \times 10^{-4}$, $C_S=0.27 \times 10^{-4}$.

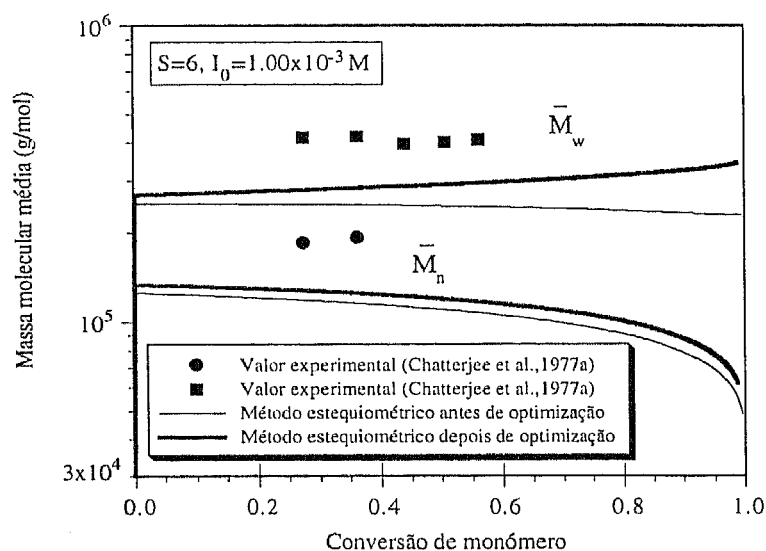


Figura 5.3.57 Resultados experimentais (Chatterjee *et al.*, 1977a, $S=6$, $I_0=1.0 \times 10^{-3}$ mol/dm³) para as massas moleculares médias de PVAc e previsões do método estequiométrico antes e depois de otimização de parâmetros cinéticos. Antes da otimização $K=0.66$, $C_p=0.6 \times 10^{-4}$, $C_M=2.46 \times 10^{-4}$, $C_S=0.34 \times 10^{-4}$. Depois da otimização $K=0.71$, $C_p=1.92 \times 10^{-4}$, $C_M=2.4 \times 10^{-4}$, $C_S=0.27 \times 10^{-4}$.

Este resultado é importante porque vem confirmar que a nova estimativa de K e C_p é mais realista do que os valores anteriores, facto que à primeira vista poderia não ser muito claro, dada a pequena influência observada nos valores das experiências em massa atrás analisadas.

A observação das figuras 5.3.56 e 5.3.57 revela de uma forma definitiva que nas experiências com alta concentração de solvente (baixa concentração de monómero), algum mecanismo (ou mecanismos) não considerado no esquema cinético convencional da polimerização do VAc passa a ter um papel fundamental. Note-se que a diferença observada entre os resultados experimentais e as previsões do método estequiométrico para $S=3$ e $S=6$ (principalmente $S=6$) nunca poderão ser explicadas em termos de variações em K e C_p . É nítido da sequência de figuras 5.3.55 a 5.3.57, à qual corresponde a sequência de concentrações $S=2$, $S=3$ e $S=6$, que se verifica um aumento gradual da importância de um fenómeno de iniciação/terminação que em $S=2$ é desprezável, mas que em $S=6$ é fundamental. Este facto tinha já sido constatado na secção anterior principalmente devido à variação experimental observada em L com a concentração de solvente por Chatterjee *et al.* (1977a).

O facto da maior diferença entre os resultados experimentais e as previsões se verificar para $S=6$ leva a suspeitar que fenómenos que se tornam importantes para baixa concentração de monómero estarão na base desta discrepância. Como foi dito na primeira parte deste capítulo, nestas condições experimentais tornam-se importantes os mecanismos de terminação por radicais primários ou seja a terminação de um radical primário do iniciador com outro de uma espécie em propagação. Este assunto foi investigado na polimerização do VAc por Ito (Ito, 1972), tendo este autor determinado que a 50 C com o 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) como iniciador e dimetil carbitol como solvente (razão volúmica monómero/solvente=1/3), a constante cinética desta reacção vale $k_{ii} = 1.4 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para além disso, foi determinado neste trabalho que a constante cinética de iniciação do monómero é muito mais baixa do que a de propagação, concretamente $k'_{p1}/k_{p1} = 3 \times 10^{-3}$. Estudos mais recentes indicam que a constante de iniciação do monómero depende também do tipo de radicais primários gerados na decomposição do iniciador. Por exemplo, para radicais primários centrados em átomos de carbono derivados do AIBN a constante de iniciação do VAc tem a 60 C o valor absoluto de $k'_{p1} = 90 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Moad e Solomon, 1995). Para radicais primários centrados em átomos de oxigénio (derivados de iniciadores peróxido) a situação é completamente diferente, por exemplo, o valor da constante de iniciação do VAc a 60 C por radicais t-butoxi ($(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$) é da ordem $k'_{p1} \approx 54000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Moad e Solomon, 1995).

Para além destes aspectos que foram sempre ignorados nos sucessivos trabalhos realizados na modelização da polimerização do VAc, uma análise mais moderna e rigorosa do

mecanismo desta polimerização obriga a considerar a variação da eficiência de iniciação ao longo da reacção (até aqui considerada constante) para além do facto bem conhecido da constante de terminação depender do sistema químico e variar também no decurso da polimerização. Desta forma, o mecanismo cinético mais completo que irá ser aplicado à polimerização do VAc baseia-se de uma forma resumida nas seguintes observações:

a) A reacção de terminação por radicais primários é um processo fundamental em sistemas com baixa concentração de monómero.

b) O valor da constante cinética de iniciação do monómero depende do tipo de iniciador usado, sendo muito mais baixa do que a propagação para iniciação por radicais primários centrados em átomos de carbono (AIBN por exemplo) e da mesma ordem de grandeza para radicais primários centrados em átomos de oxigénio (peróxidos).

c) A eficiência de iniciação não é constante ao longo da reacção, podendo verificar-se diminuições acentuadas com o aumento da viscosidade do sistema.

d) A constante de terminação varia ao longo da polimerização e depende da natureza do sistema químico (massa, solução, etc).

A descrição da variação das constantes de terminação e eficiência de iniciação ao longo da reacção será feita por correlação com a fracção de excesso de volume livre de Van der Waals. Esta fracção de excesso é calculada a partir da teoria da contribuição de grupos de Bondi (ver por exemplo Elbro *et al.*, 1990) e da densidade global do sistema. Na tabela 5.3.10 estão resumidas as propriedades volúmicas dos componentes a considerar na polimerização do VAc a 60 C e que permitem calcular a fracção de excesso de volume do sistema. Em termos da fracção volúmica de cada componente, a expressão para a fracção de excesso de volume é:

$$\vartheta_e = 0.381\vartheta_p + 0.466\vartheta_M + 0.442\vartheta_S \quad (5.3.28)$$

Exprimindo a concentração de cada componente em termos da conversão de monómero no sistema resulta que a fracção de excesso de volume pode ser escrita por:

$$\vartheta_e = \tilde{\vartheta}_M c_M + \tilde{\vartheta}_S c_S + \tilde{\vartheta}_P c_P = \frac{43.025 - 14.767\hat{X} + 41.448S}{92.304 - 18.166\hat{X} + 93.825S} \quad (5.3.29)$$

em que \hat{X} representa a conversão de monómero e c_i a concentração molar de cada componente.

A variação das constantes de terminação e eficiência de iniciação ao longo da conversão podem agora ser previstas de uma forma genérica por:

$$k_t = k_{t_0} e^{-A\left(\frac{1}{\vartheta_e} - \frac{1}{\vartheta_{e0}}\right)} \quad (5.3.30)$$

$$f = f_0 e^{-B\left(\frac{1}{\vartheta_e} - \frac{1}{\vartheta_{e0}}\right)} \quad (5.3.31)$$

em que k_{t_0} e f_0 são os valores iniciais da constante de terminação e eficiência aos quais corresponde obviamente a fracção de volume de excesso inicial do sistema ϑ_{e0} .

Tabela 5.3.10 Cálculo do volume de excesso dos componentes participantes na polimerização do VAc (T=60 C).

Composto	Densidade g/cm ³	Volume molar \tilde{V} cm ³ /mol	Volume molar duro $\tilde{\vartheta}$ cm ³ /mol	Volume de excesso $\tilde{\vartheta}_e = \tilde{V} - \tilde{\vartheta}$ cm ³ /mol
Unidade de monómero polimerizada	1.160	74.138	45.880	28.258
Monómero (VAc)	0.932	92.304	49.279	43.025
Solvente (t-butanol)	0.789	93.825	52.377	41.448

Na figura 5.3.58 está representada a variação da fracção de volume de excesso para a polimerização do VAc em diferentes concentrações de solvente. É importante notar que só na polimerização em massa ($S=0$) é que se verifica uma substancial variação da fracção de volume de excesso ao longo da reacção. Este facto é importante porque limita a sensibilidade das optimizações relativamente a alguns parâmetros cinéticos do modelo.

Na tabela 5.3.11 está representado o esquema cinético da polimerização do VAc, agora considerando as reacções de terminação por radicais primários. Na tabela 5.3.12 está feito um resumo dos parâmetros cinéticos a considerar de acordo com este novo esquema cinético. Nesta tabela distinguem-se os parâmetros anteriormente determinados (neste trabalho ou encontrados na literatura) daqueles que serão ainda determinados de modo a completar o esquema cinético. Os critérios usados na escolha dos parâmetros a optimizar serão apresentados daqui em diante.

O conjunto de dados experimentais obtidos por Baade *et al.* (1982) para a polimerização em massa do VAc será o primeiro a ser usado nas optimizações a realizar porque neste sistema as reacções de terminação por radicais primários devem (em primeira hipótese) ser desprezáveis dada a alta concentração de monómero. Para além disso, neste sistema verifica-se a maior variação da fracção de volume de excesso ao longo da reacção. Este facto permite obter uma maior sensibilidade da optimização relativamente aos expoentes das expressões para a constante de terminação e eficiência de iniciação (que neste caso deve apresentar uma grande variação).

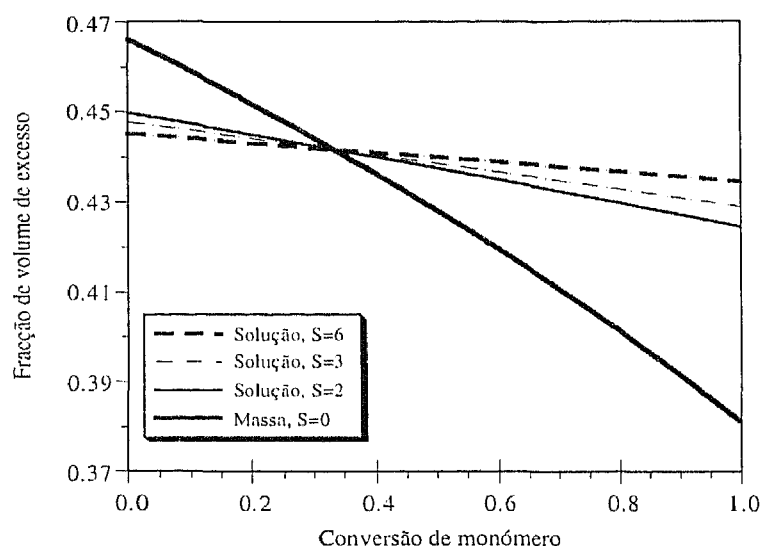


Figura 5.3.58 Variação da fração de volume de excesso com a conversão de monómero para várias concentrações de solvente.

Nestes pressupostos, os parâmetros a otimizar são A , k_{td0} e B , usando-se para isso os valores experimentais da conversão, massa molecular média em número e massa molecular média em peso. Sendo portanto a função objectivo:

$$FOB = \sum_{i=1}^{NPCo} \left(\frac{\hat{X}_e - \hat{X}}{\hat{X}_e} \right)^2 + \sum_{i=1}^{NPMn} \left(\frac{\bar{M}_{ne} - \bar{M}_n}{\bar{M}_{ne}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{NPMw} \left(\frac{\bar{M}_{we} - \bar{M}_w}{\bar{M}_{we}} \right)^2 \quad (5.3.32)$$

em que \hat{X}_e e \hat{X} representam respectivamente os valores da conversão de monómero medidos experimentalmente e previstos pelo método estequiométrico. $NPCo$ representa o número total de pontos experimentais para a conversão, sendo o significado dos restantes símbolos o mesmo que foi apresentado anteriormente. Os dados experimentais disponíveis encontram-se distribuídos por $NPCo=10$, $NPMn=10$ e $NPMw=10$. Trata-se portanto de uma optimização de $NPAR=3$ parâmetros a $NP=30$ dados experimentais.

Desta optimização resultou para a polimerização em massa:

$$k_t = 1.7 \times 10^9 e^{-8.3 \left(\frac{1}{\bar{v}_e} - \frac{1}{\bar{v}_{e0}} \right)} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5.3.33)$$

$$f = 0.5 e^{-0.9 \left(\frac{1}{\bar{v}_e} - \frac{1}{\bar{v}_{e0}} \right)} \quad (5.3.34)$$

Tabela 5.3.11 Mecanismo cinético da polimerização por radicais livres do VAc com terminação por radicais primários.

Nome da reacção	Equação química	Coefficientes estequiométricos transformados
Decomposição do iniciador	$B_3 \xrightarrow{k_{B_3}^* = k_d} 2fB_2$	
Iniciação do monómero	$B_1 + B_2 \xrightarrow{k_{BB_{12}} = k'_{p1}} A_1 + A_3 + X_1 + X_2 + V_{BB_{12}}$	$\bar{V}_{BB_{12}} = \alpha_1 \alpha_3 \xi_1$ $\bar{V}_{BB_{21}} = \xi_2 \varphi_{BB_{21}}$
Iniciação da ligação dupla terminal	$A_4 + B_2 \xrightarrow{k_{AB_{42}} = k'_{p2}} A_1 + X_2 + X_5 + V_{AB_{42}}$	$\bar{V}_{AB_{42}} = \alpha_1 \xi_5 / \alpha_4$ $\bar{V}_{BA_{24}} = \xi_2 \varphi_{BA_{24}}$
Propagação do monómero	$A_1 + B_1 \xrightarrow{k_{AB_{11}} = k_{p1}} X_1 + A_1 + A_2 + A_3 + V_{AB_{11}}$	$\bar{V}_{AB_{11}} = \alpha_2 / \alpha_1$ $\bar{V}_{BA_{11}} = \alpha_1 \alpha_3 \xi_1 \varphi_{BA_{11}}$
Propagação da ligação dupla terminal	$A_1 + A_4 \xrightarrow{k_{AA_{14}} = k_{p2}^*} X_5 + A_1 + A_2 + V_{AA_{14}}$	$\bar{V}_{AA_{14}} = \alpha_2 / \alpha_1$ $\bar{V}_{AA_{41}} = \alpha_1 \xi_5 \varphi_{AA_{41}} / \alpha_4$
Transferência ao monómero	$A_1 + B_1 \xrightarrow{k_{AB_{11}}^{**} = k_M} X_1 + X_3 + A_1 + A_4$	$\bar{V}_{AB_{11}}^{**} = \xi_3 / \alpha_1$ $\bar{V}_{BA_{11}}^{**} = \alpha_1 \alpha_4 \xi_1$
Transferência ao solvente	$A_1 + B_4 \xrightarrow{k_{AB_{14}}^* = k_S} X_3 + B_2$	$\bar{V}_{AB_{14}}^* = \xi_3 / \alpha_1$
Transferência ao polímero num ramo não hidrolisável	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_{AA_{12}}^* = k_{Pns}} X_3 + X_4 + A_1$	$\bar{V}_{AA_{12}}^* = \xi_3 / \alpha_1$ $\bar{V}_{AA_{21}}^* = \alpha_1 \xi_4 / \alpha_2$
Transferência ao polímero num ramo hidrolisável	$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_{AA_{13}}^* = k_{Ps}} X_3 + X_5 + A_1$	$\bar{V}_{AA_{13}}^* = \xi_3 / \alpha_1$ $\bar{V}_{AA_{31}}^* = \alpha_1 \xi_5 / \alpha_3$
Terminação por dismutação	$A_1 + A_1 \xrightarrow{k_{AA_{11}}^* = k_{td}} X_3 + X_6$	$\bar{V}_{AA_{11}}^* = \sqrt{\xi_3 \xi_6} / \alpha_1$
Terminação mútua de dois radicais primários	$B_2 + B_2 \xrightarrow{k_{BB_{22}}^* = k_{ii}} \text{produtos inertes}$	
Terminação por radicais primários	$A_1 + B_2 \xrightarrow{k_{AB_{12}} = k_{ii}} X_3$	$\bar{V}_{AB_{12}} = \varphi_{AB_{12}} \xi_3 / \alpha_1$

Tabela 5.3.12 Parâmetros cinéticos considerados na polimerização do VAc de acordo com o mecanismo proposto na tabela 5.3.11.

Mecanismo	Parâmetro cinético	Referência
Decomposição do AIBN	$k_d = 9.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	Chatterjee <i>et al.</i> (1977a)
Decomposição do DCP	$k_d = 2.2 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-3} I_0 \text{ s}^{-1}$	Baadcet <i>et al.</i> (1982)
Variação da eficiência de iniciação	$f = 0.5 \exp \left[-B \left(\frac{1}{\vartheta_e} - \frac{1}{\vartheta_{e_0}} \right) \right]$	Com B a determinar neste trabalho
Iniciação do monómero (AIBN)	$k'_{p1} = 90 \text{ dm}^3/\text{mols}$	Moad e Solomon (1995)
Iniciação do monómero (DCP)	$k'_{p1} = 11700 \text{ dm}^3/\text{mols}$	Moad e Solomon (1995)
Propagação do monómero	$k_{p1} = 11700 \text{ dm}^3/\text{mols}$	Hutchinson <i>et al.</i> (1994)
Iniciação da ligação dupla terminal (AIBN)	$k'_{p2} = Kk'_{p1} = 64 \text{ dm}^3/\text{mols}$	De acordo com Moad e Solomon (1995) e o valor de K determinado neste trabalho
Iniciação da ligação dupla terminal (DCP)	$k'_{p2} = Kk'_{p1} = 8300 \text{ dm}^3/\text{mols}$	De acordo com Moad e Solomon (1995) e o valor de K determinado neste trabalho
Propagação da ligação dupla terminal	$k_{p2}^* = Kk_{p1} = 8300 \text{ dm}^3/\text{mols}$	De acordo com o valor de K determinado neste trabalho
Transferência ao monómero	$k_M = C_M k_{p1} = 2.81 \text{ dm}^3/\text{mols}$	De acordo com C_M determinado neste trabalho
Transferência ao solvente	$k_S = C_S k_{p1}$	Com C_S a determinar neste trabalho
Transferência ao polímero num ramo não saponificável	$k_{pns} = C_{pns} k_{p1} = 1.12 \text{ dm}^3/\text{mols}$	De acordo com C_p determinado neste trabalho
Transferência ao polímero num ramo saponificável	$k_{ps} = C_{ps} k_{p1} = 1.12 \text{ dm}^3/\text{mols}$	De acordo com C_p determinado neste trabalho
Terminação por dismutação	$k_{td} = k_{td_0} \exp \left[-A \left(\frac{1}{\vartheta_e} - \frac{1}{\vartheta_{e_0}} \right) \right]$	Com A e k_{td_0} a determinar neste trabalho
Terminação por radicais primários	$k_{ii} = k_{ii_0} \exp \left[-C \left(\frac{1}{\vartheta_e} - \frac{1}{\vartheta_{e_0}} \right) \right]$	Com C e k_{ii_0} a determinar neste trabalho
Terminação mútua de radicais primários	$k_{ii} = 1 \times 10^{10} \text{ dm}^3/\text{mols}$	Moad e Solomon (1995)

Este novo tratamento, para além de permitir obter um melhor ajuste sobre os dados experimentais (ver figura 5.3.59), elimina a correlação puramente arbitrária proposta por Taylor e Reichert (1985) para a constante de terminação (ver equação (5.3.23)).

Na figura 5.3.60 estão representadas as elipses de erro referentes à optimização feita para os parâmetros anteriores. Mais rigorosamente, tratam-se de superfícies de nível (com o terceiro parâmetro avaliado sobre a estimativa resultante da optimização) do elipsoide tridimensional referente à análise a três parâmetros. Optou-se por esta representação por ser de mais fácil leitura. O aspecto mais importante a reter desta análise é a relativamente elevada gama de variação que se verifica para a estimativa de A e B . A explicação deste facto reside na reduzida variação que se verifica para a fracção de volume de excesso desde a conversão nula até total, sendo por isso o modelo pouco sensível a variações nos parâmetros A e B (ver forma das equações (5.3.33) e (5.3.34)). Este facto podia obviamente ser ultrapassado exprimindo a variação da constante de terminação e eficiência de iniciação em termos de uma grandeza com maior variação no decurso da reacção (conversão por exemplo), mas a interpretação física destes fenómenos seria sempre menos natural.

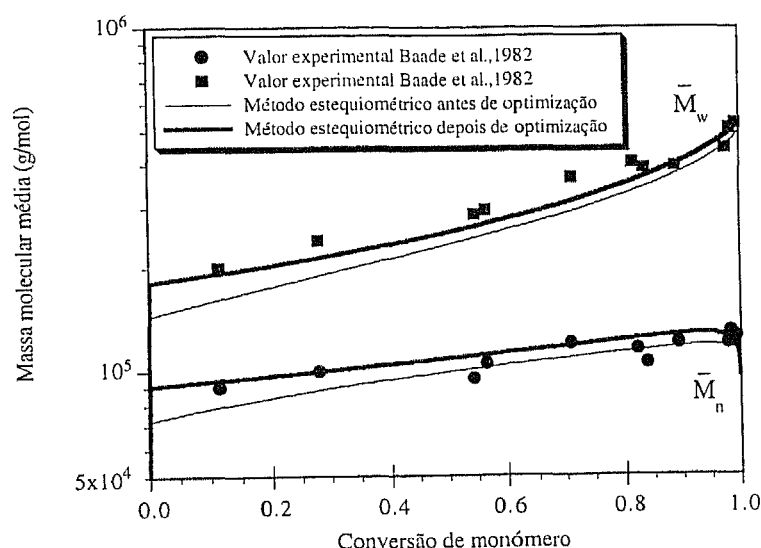


Figura 5.3.59 Previsão dos resultados experimentais de Baade *et al.* (1982) (reactor fechado em suspensão) antes e depois de optimização de parâmetros cinéticos. Antes da optimização refere-se à simulação feita nas mesmas condições da figura 5.3.46.

A estimativa para o valor da constante de terminação inicial, k_{td_0} apresenta um intervalo de confiança mais apertado devido à maior sensibilidade que se verifica para este parâmetro. A razão $k_p/\sqrt{k_{td_0}} = 0.28 \text{ (dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})^{1/2}$ resultante desta optimização é próxima do valor $k_p/\sqrt{k_{td_0}} = 0.21 \text{ (dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})^{1/2}$, apresentado por Taylor e Reichert (1985).

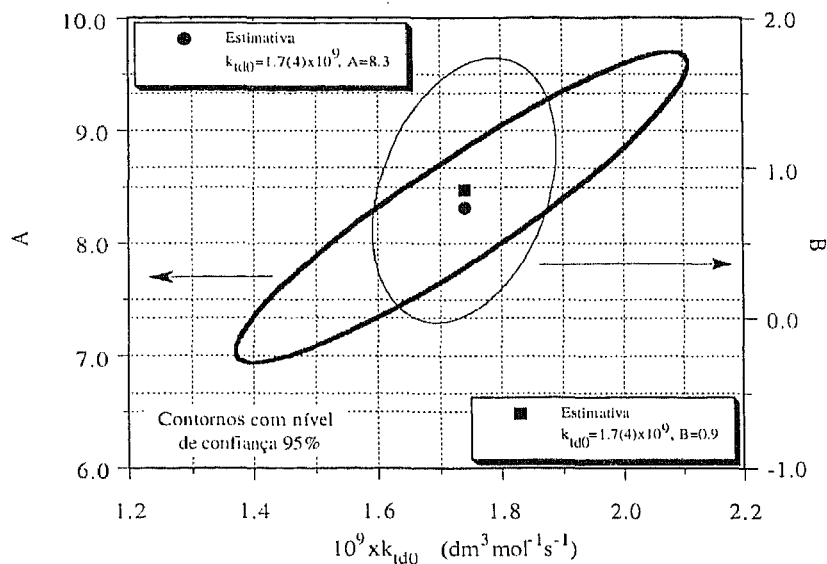


Figura 5.3.60 Contornos com nível de confiança de 95% em torno da estimativa calculada pelo método estequiométrico para parâmetros $A=8.3$, $B=0.9$ e $k_{t0} = 1.7 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A aplicação do novo esquema cinético à polimerização em solução deve começar pelo sistema mais concentrado, concretamente $S=2$, dado que aqui os fenómenos de terminação por radicais primários deve ser menos fundamental (ver figura 5.3.55). Este facto é importante porque assim é possível obter uma maior sensibilidade na optimização relativamente ao valor de C_S ainda não encontrado definitivamente (ver tabela 5.3.12). Por outro lado, uma análise preliminar indicou que também não havia sensibilidade suficiente para optimizar o valor da constante de terminação mútua de radicais primários k_{ii} . Mesmo em trabalhos especializados (Ito, 1972) na terminação por radicais primários esta reacção é considerada desprezável e, por esta razão, não é possível encontrar na literatura dados cinéticos desta reacção. Atendendo a que a constante de terminação por radicais primários é da ordem de grandeza $k_{ii} \approx 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ foi considerado que a constante de terminação mútua de radicais primários deve ser da ordem $k_{ii} \approx 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e constante ao longo da reacção dado que é um fenómeno controlado quimicamente e não depende de fenómenos difusionais. A ordem de grandeza considerada é justificada pelo tipo de radicais envolvidos nas reacções de terminação. A terminação por radicais primários resulta da combinação entre um radical macromolecular e um radical primário, enquanto na terminação por dismutação envolve dois radicais macromoleculares. Por seu lado, a terminação mútua de radicais primários resulta da combinação entre dois radicais primários e portanto a constante de terminação por radicais primários deve ser da ordem de

grandeza da média (geométrica) entre a terminação por dismutação e terminação mútua de radicais primários.

Nos sistemas em solução não existe sensibilidade suficiente para fazer optimização sobre os expoentes das leis de variação das constantes de terminação ao longo da reacção. Este facto resulta de nestes sistemas a fracção de volume de excesso variar no máximo duas centésimas (ver figura 5.3.58) o que indica que estas constantes deverão ser realmente constantes. Mesmo assim, considerou-se para a variação da constante de terminação por dismutação o mesmo valor do coeficiente determinado anteriormente em massa, $A=8.3$. O valor da constante de terminação k_{td0} não pode obviamente considerar-se igual dado que é conhecida a variação da constante de terminação com o sistema químico. Para a terminação por radicais primários, é desconhecido o valor k_{ti0} , sendo a variação (muito pequena) desta constante ao longo da polimerização dada a partir do coeficiente C estimado como a média geométrica entre A e B , $C=\sqrt{AB}=2.7$. A determinação dos parâmetros k_{td0} , k_{ti0} e C_S foi feita por optimização sobre os dados experimentais de Chatterjee *et al.* (1977a) com $S=2$ e três concentrações diferentes de iniciador. Foram usados na totalidade $NPCo=18$, $NPMn=9$ e $NPMw=17$ dados experimentais de conversão, massa molecular média em número e massa molecular média em peso, respectivamente. Trata-se portanto de uma optimização de $NPAR=3$ parâmetros sobre $NP=44$ pontos experimentais.

Na figura 5.3.61 estão representadas as elipses de erro em torno dos valores optimizados para $S=2$ que são $C_S=0.27$, $k_{td0}=2.8 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{ti0}=1.2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Note-se que neste caso se verificam curvas de confiança muito mais apertadas dada a maior sensibilidade do sistema aos parâmetros optimizados. O valor $k_{p1}/\sqrt{k_{td0}}=0.70 \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^{1/2}$ resultante desta optimização é também bastante próximo de $k_{p1}/\sqrt{k_{td0}}=0.74 \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^{1/2}$, resultante da análise inicial dos dados experimentais de Chatterjee *et al.* (1977a).

Resta agora analisar os sistemas com maior concentração de solvente, onde a terminação por radicais primários tem uma importância fundamental. Nestes sistemas, resta apenas um parâmetro desconhecido, k_{ti0} , já que k_{td0} e C_S devem ser os mesmos que foram previamente determinados para $S=2$. Assim, para $S=3$ foram usados $NPCo=8$, $NPMn=3$ e $NPMw=6$, ou seja, $NP=17$ pontos experimentais para a determinação de $NPAR=1$ parâmetro. Para $S=6$, usaram-se $NPCo=5$, $NPMn=2$ e $NPMw=5$, ou seja, $NP=12$ pontos experimentais para a determinação de $NPAR=1$ parâmetro. Destas optimizações resultaram os valores $k_{ti0}=4.2(\pm 1.2) \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para $S=3$ e $k_{ti0}=1.6(\pm 0.3) \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para $S=6$,

verificando-se portanto um significativo aumento da terminação de radicais primários com a concentração de solvente.

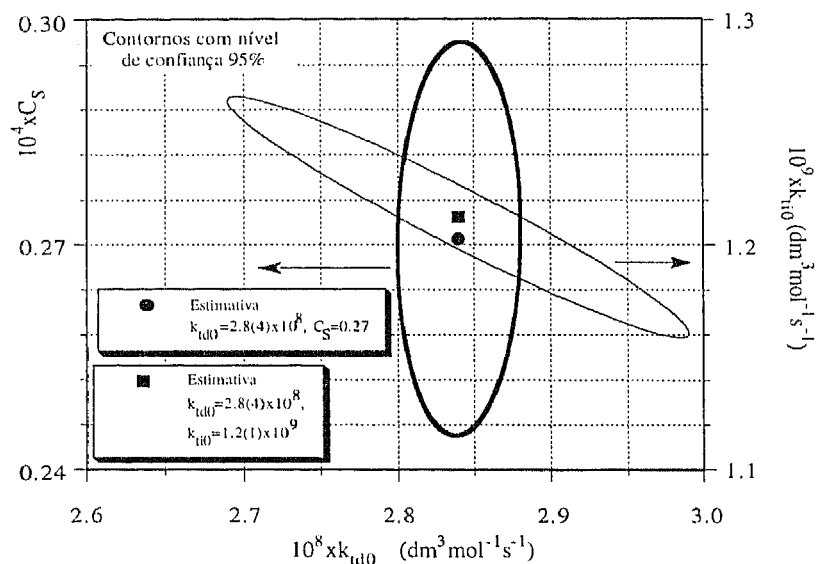


Figura 5.3.61 Contornos com nível de confiança de 95% em torno da estimativa calculada pelo método estequiométrico para parâmetros $C_S = 0.27$, $k_{ti0} = 1.2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{td0} = 2.8 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Na tabela 5.3.13, estão agrupados todos os parâmetros determinados neste trabalho por optimização sobre dados experimentais e com o método estequiométrico como modelo descritivo. A variação da constante de terminação por radicais primários (note-se que foi sempre usado o AIBN como iniciador) com a concentração de solvente pode ser expressa em termos da fracção mássica inicial de solvente w_S , resultando a relação:

$$k_{ti} = 1.5 \times 10^8 e^{\frac{-2.7}{\theta_c} + 12.9 w_S} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5.3.35)$$

Na figura 5.3.62 pode ser observada a comparação entre os valores experimentais e as previsões da massa molecular média em peso antes e depois da consideração da terminação por radicais primários no mecanismo cinético, sendo bem nítido o papel fundamental desta reacção na explicação dos resultados obtidos com elevada concentração de solvente.

Nas figuras 5.3.63 e 5.3.64 estão representadas as curvas de conversão obtidas em diferentes condições de polimerização e por diferentes autores, com inclusão de terminação por radicais primários na polimerização em solução. É de destacar a curva de conversão obtida por Verlaine (1982) em que são atingidas altas conversões de monómero sem se observar o efeito

de autoaceleração referido por Chatterjee *et al.* (1977a) para concentração de iniciador $I_0 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Tabela 5.3.13 Parâmetros cinéticos determinados para a polimerização do VAc a 60 C.

Parâmetro	Valor determinado	Mecanismo cinético	Condições particulares
C_P	1.92×10^{-4}	Transferência ao polímero	
K	0.71	Polimerização da ligação dupla terminal	
C_S	0.27×10^{-4}	Transferência ao solvente	t-butanol
A	8.3	Variação da constante de terminação por dismutação	$k_{td} = k_{td_0} e^{-A\left(\frac{1}{\bar{v}_r} - \frac{1}{\bar{v}_{e0}}\right)}$
B	0.9	Variação da eficiência de iniciação	$f = 0.5 e^{-B\left(\frac{1}{\bar{v}_r} - \frac{1}{\bar{v}_{e0}}\right)}$
$k_{td_0} (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	1.7×10^9	Valor inicial da constante de terminação por dismutação	Massa
$k_{td_0} (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	2.8×10^8	Valor inicial da constante de terminação por dismutação	Solução
$k_{ti_0} (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	1.2×10^9	Terminação por radicais primários	Solução, S=2 (AIBN)
$k_{ti_0} (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	4.2×10^9	Terminação por radicais primários	Solução, S=3 (AIBN)
$k_{ti_0} (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	1.6×10^{10}	Terminação por radicais primários	Solução, S=6 (AIBN)

Para que esta análise se complete falta ainda testar a hipótese de que a terminação por radicais primários deve ser praticamente desprezável na polimerização em massa, como foi considerado em primeira aproximação. Para isso, realizou-se novamente a simulação do sistema de Baade *et al.*, mas agora incluindo os mecanismos de terminação por radicais primários considerados nos sistemas em solução. Usaram-se para isso os parâmetros cinéticos determinados para S=2 (a concentração mais próxima) tendo-se verificado que a diferença entre as duas previsões é da ordem de 4% (valor inferior ao erro experimental associado), pelo que a estimativa feita para os parâmetros cinéticos do sistema em massa permanece válida. Na figura 5.3.64 representa-se a comparação entre as massas moleculares de PVAc obtidas por diversos autores em reactor fechado e diferentes condições de polimerização. Verifica-se que as previsões do método estequiométrico com o mecanismo cinético proposto reproduzem satisfatoriamente as medidas experimentais em diferentes condições de polimerização.

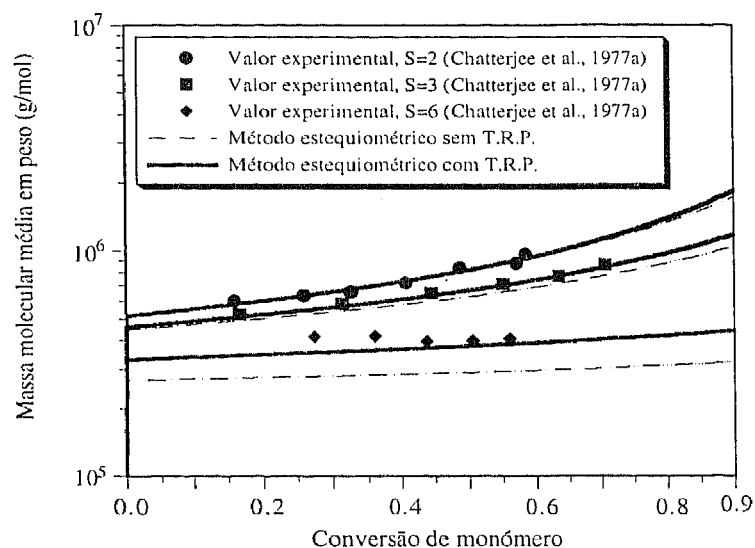


Figura 5.3.62 Comparação dos valores experimentais da massa molecular média em peso (todos com concentração de iniciador $I_0=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) com as previsões do método estequiométrico com terminação por radicais primários (T.R.P.) e sem terminação por radicais primários.

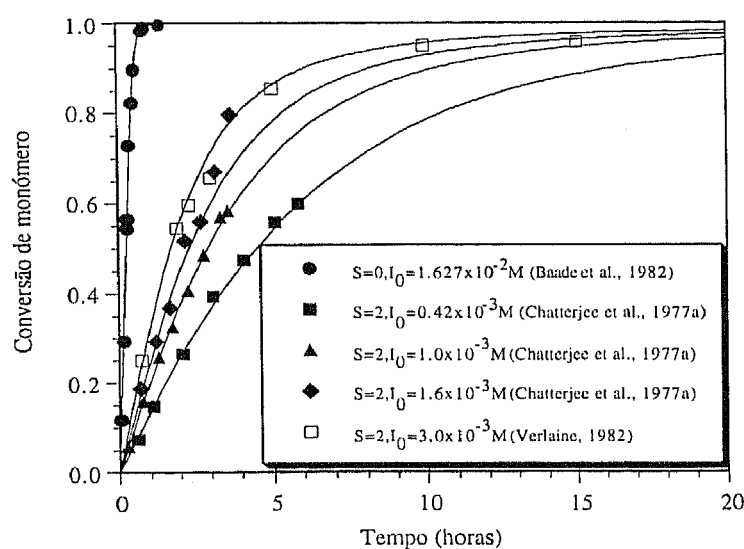


Figura 5.3.63 Comparação dos valores experimentais de conversão (obtidos por diversos autores em diferentes condições de polimerização) e as previsões do método estequiométrico com terminação por radicais primários (T.R.P.).

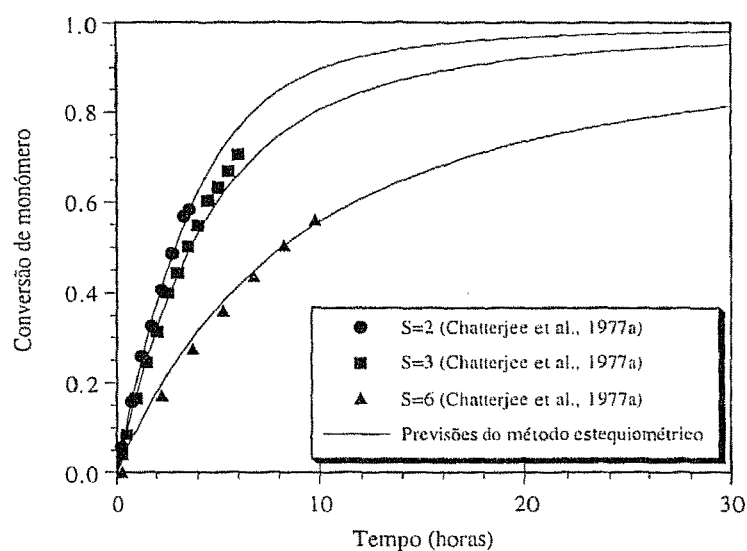


Figura 5.3.64 Comparação dos valores experimentais de conversão obtidos para diferentes concentrações de solvente (todos com $I_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) e as previsões do método estequiométrico com terminação por radicais primários (T.R.P.).

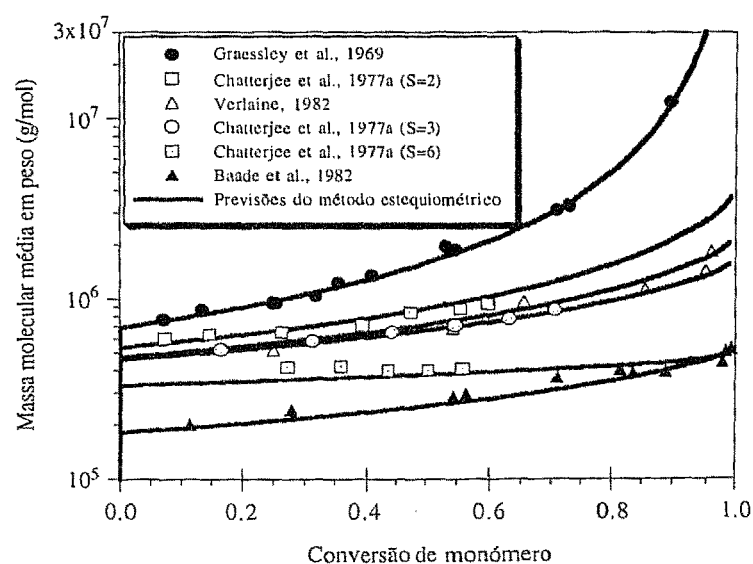


Figura 5.3.65 Massa molecular média de PVAc obtida por diversos autores em reactor fechado (60 C) e diferentes condições de polimerização e respectivas previsões do método estequiométrico.

Terminada a análise da polimerização do VAc em reactor fechado, é agora necessário fazer a aplicação dos resultados obtidos aos sistemas contínuos. Este é um ponto fundamental

porque como foi demonstrado anteriormente, a transição de reactor fechado para contínuo reveste-se de dificuldades inesperadas. A grande parte dos resultados experimentais em reactor contínuo foram obtidos em solução de t-butanol com $S=2$ (Nagasubramanian e Graessley, 1970b, Chatterjee *et al.*, 1977b e Verlaine, 1982). Para este sistema, a principal alteração introduzida é a estimativa obtida neste trabalho para os parâmetros K , C_P , C_M e C_S dado que como se demonstrou anteriormente, os novos mecanismos introduzidos no esquema cinético não se revelam aqui fundamentais.

Na figura 5.3.66 estão representadas as massas moleculares médias em peso de amostras de PVAc obtidas a 60 C em reactor contínuo por diversos autores e as respectivas previsões do método dos momentos e método estequiométrico. O objectivo fundamental desta representação é demonstrar que as simulações do método dos momentos (considerando ou não efeitos de iniciação) se revelam irrealistas dado preverem a ocorrência da gelificação do sistema. Como foi apontado anteriormente, este facto decorre das aproximações matemáticas inerentes a estes métodos. Nestas simulações considerou-se que o reactor se encontra no estado micromistura e que o estado estacionário para as massas moleculares se atinge ao fim de três tempos de passagem.

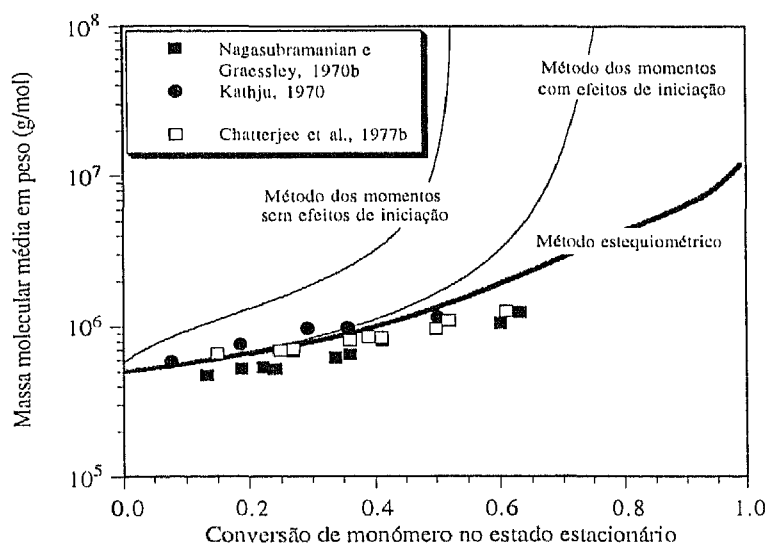


Figura 5.3.66 Massa molecular média em peso de PVAc obtida por diversos autores em reactor contínuo (60 C) e respectivas previsões do método dos momentos e método estequiométrico considerando o estado de micromistura.

Foram também representados nesta figura dados experimentais de Kathju (Kathju, 1970) citados em Hyun *et al.* (1976). Estes dados são referidos como tendo sido obtidos com especiais precauções na eliminação de oxigénio do sistema. Com a sua representação, pretende-

se assinalar que a presença de impurezas no sistema pode influenciar significativamente os resultados obtidos em reactor contínuo (como à frente se verá). Este aspecto é claro da figura 5.3.66 comparando os resultados obtidos por Nagasubramanian e Graessley com os de Kathju.

A representação feita na figura 5.3.66 é no entanto meramente qualitativa dado que se coloca o problema de nem todas as amostras de PVAc produzidas terem sido obtidas exactamente ao fim de três tempos de passagem. Este aspecto é importante porque o estado estacionário para a conversão de monómero não corresponde ao estado estacionário para massas moleculares. Daqui resulta uma limitação dos modelos de estado estacionário anteriormente apresentados que só serão válidos quando se tiver atingido o estado estacionário para conversão e massas moleculares. Rigorosamente, deve comparar-se a massa molecular obtida experimentalmente com a massa molecular prevista pelo modelo exactamente para o mesmo tempo de reacção, ou seja, é necessário ter também em conta a escala temporal e não só a de conversão.

Na figura 5.3.67 está representada a comparação entre a conversão de monómero observada experimentalmente em reactor aberto e respectiva previsão do método estequiométrico (neste caso não é fundamental o método usado) obtida usando directamente os parâmetros das leis de velocidade válidas para reactor fechado. Nas simulações das experiências de Chatterjee *et al.*, usaram-se exactamente os tempos de reacção praticados experimentalmente (ver tabela 5.3.8). Para as experiências de Nagasubramanian e Graessley, não são relatados os tempos efectivos de reacção referindo-se apenas que as amostras foram tomadas geralmente ao fim de quatro tempos de passagem. Desta forma, os resultados destes autores foram também simulados para quatro tempos de passagem (como já se referiu, este aspecto não é muito importante para o estado estacionário para a conversão, que é atingido geralmente ao fim de três tempos de passagem, mas pode ser crítico no estado estacionário para as massas moleculares).

Se nada de “anormal” se passasse, os parâmetros das leis de velocidade válidos para reactor fechado deveriam também ser válidos em reactor aberto, ou seja, deveriam permitir fazer a previsão directa da conversão observada em reactor contínuo. Da figura 5.3.67 é claro que tal não é verdade principalmente nas experiências de Nagasubramanian e Graessley e também em menor escala nos resultados de Chatterjee *et al.*. Este facto é relatado com evidência por Nagasubramanian e Graessley que também observaram os desvios da conversão prevista relativamente à experimental e ainda a baixa gama de valores de massa molecular obtida. Estes autores atribuíram os desvios observados à presença no sistema de um inibidor que para além de influenciar as leis de velocidade altera os valores das massas moleculares. Confirmaram esta suspeita fazendo a polimerização em reactor contínuo de uma corrente pré-polimerizada (em reactor fechado de modo a eliminar o inibidor) conseguindo assim elevar as massas moleculares

obtidas para níveis aceitáveis (com os valores anteriormente obtidos em reactor fechado a baixa conversão).

Nas experiências de Chatterjee *et al.* foram tomadas precauções particulares (destilação de reagentes, presença de oxigénio, etc) de modo a eliminar este tipo de efeitos, o que em parte parece ter resultado dado os reduzidos desvios que se podem observar na figura 5.3.67. Mesmo assim, é relatado por estes autores a necessidade de ajustar o valor da constante de terminação de modo a obter para cada experiência a conversão medida no estado estacionário. Este facto é também atribuído a um ligeiro efeito de inibição.

Os desvios observados nas leis de velocidade devido à presença de um inibidor reflectem-se obviamente nas massas moleculares obtidas. Na figura 5.3.68 está representada a comparação entre as massas moleculares medidas experimentalmente e as previsões do método estequiométrico feitas também a partir directamente dos parâmetros cinéticos usados para reactor fechado. A massa molecular média em número não parece ser muito sensível a este tipo de efeitos verificando-se no entanto desvios significativos para a massa molecular média em peso, principalmente no caso das experiências de Nagasubramanian e Graessley.

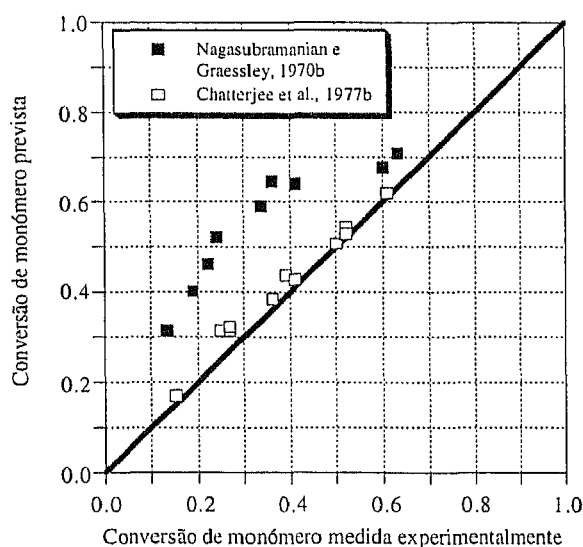


Figura 5.3.67 Comparação entre a conversão medida experimentalmente e a conversão prevista para reactor aberto em micromistura. Cálculos feitos a partir directamente de reactor fechado.

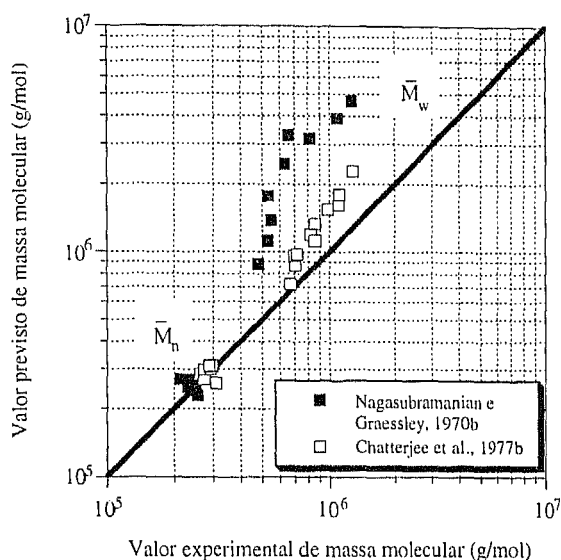


Figura 5.3.68 Comparação entre as massas moleculares medidas experimentalmente e as previstas pelo método estequiométrico para reactor aberto em micromistura. Cálculos feitos a partir directamente de reactor fechado.

A explicação dos resultados experimentais obtidos em reactor contínuo parece desta forma passar necessariamente pela análise da presença de substâncias inibidoras no meio reaccional. Este estudo é no entanto dificultado devido ao desconhecimento do tipo e concentração de inibidor presente no meio, bem como do mecanismo cinético e constantes cinéticas das reacções envolvidas neste processo. Sendo assim, a análise que aqui será feita deve ser interpretada de uma forma meramente qualitativa. Em geral, é definida como inibidora uma substância que de uma forma rápida e eficiente é capaz de reagir com os radicais das espécies de propagação ou iniciação, impedindo desta forma o normal crescimento da cadeia macromolecular.

As substâncias capazes de fazer parar a polimerização durante o período de tempo necessário (período de inibição ou indução) para que sejam totalmente consumidas são chamadas de inibidores ideais. São conhecidos os efeitos de inibição pelo oxigénio, quinonas, metais de transição, fenóis e ainda radicais estáveis (por exemplo TEMPO (radicais nitróxido)). Todas estas substâncias têm em comum o facto de reagirem rapidamente com radicais centrados em átomos de carbono apresentando estas reacções constantes cinéticas com valores entre $6.5 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (CuCl_2 a 25 C) até $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (TEMPO a 60 C). No caso do oxigénio, o valor desta constante cinética pode ser também igual ou superior a $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Moad e Solomon, 1995).

O efeito observado pela presença de uma substância deste tipo no sistema reaccional depende da reactividade do próprio monómero e condições de reacção, podendo ir desde a inibição, retardação da polimerização, transferência de cadeia, ou no caso geral, de uma combinação de todos estes efeitos. Como foi referido, para o caso em estudo da polimerização do VAc, não é conhecido o tipo de inibidor (ou mesmo inibidores) presentes no meio, podendo apenas suspeitar-se de efeitos relacionados com a presença de oxigénio. Desta forma, serão considerados à partida no esquema cinético de inibição, conjuntamente os fenómenos de terminação dos radicais livres com o inibidor e transferência de cadeia ao inibidor (genericamente o mecanismo de inibição proposto por Nagasubramanian e Graessley).

Na tabela 5.3.14 estão genericamente representadas as reacções do inibidor (**B₅**) com os radicais livres presentes no sistema sendo as constantes cinéticas de inibição por terminação e transferência designadas respectivamente por k_{tz} e k_{trz} . A adição deste novo conjunto de reacções químicas ao esquema cinético considerado anteriormente (tabela 5.3.11) permite de acordo com o método estequiométrico simular a polimerização do VAc na presença de um inibidor. A primeira tentativa na simulação de um sistema deste tipo foi feita por Hyun *et al.* (1976a) e não foi inteiramente sucedida devido às aproximações inerentes ao modelo matemático proposto por estes autores. Na realidade um tratamento rigoroso deste processo não é compatível com a consideração do estado pseudo-estacionário de radicais (pressuposto usado em todos os modelos propostos anteriormente) para além das outras aproximações usuais.

Tabela 5.3.14 Mecanismo cinético de inibição considerado da polimerização por radicais livres do VAc.

Nome da reacção	Equação química	Coefficientes estequiométricos transformados
Terminação do inibidor com radical primário	$B_2 + B_5 \xrightarrow{k_{BB_{25}} = k_{tz}} \text{produtos inertes}$	
Terminação do inibidor com radical de propagação	$A_1 + B_5 \xrightarrow{k_{AB_{15}} = k_{tz}} X_3$	$\bar{V}_{AB_{15}} = \varphi_{AB_{12}} \xi_3 / \alpha_1$
Transferência entre inibidor e radical primário	$B_2 + B_5 \xrightarrow{k_{BB_{25}}^* = k_{trz}} \text{produto inerte} + B_2$	
Transferência entre inibidor e radical de propagação	$A_1 + B_5 \xrightarrow{k_{AB_{15}}^* = k_{trz}} X_3 + B_2$	$\bar{V}_{AB_{15}}^* = \xi_3 / \alpha_1$

A análise do processo de inibição deve começar pelos seus efeitos em reactor fechado. Neste caso, a presença de um inibidor forte reflecte-se na observação de um período efectivo de tempo (período de inibição) durante o qual não se verifica a polimerização. Quando todo o inibidor tiver sido consumido, inicia-se a polimerização sem alteração fundamental da estrutura

do polímero formado. Desta forma, a presença de um inibidor pode ser detectada experimentalmente pela existência de um período inicial de tempo em que não se converte o monómero e, portanto, não crescem as massas moleculares, sendo tanto maior este período quanto mais inibidor estiver presente no sistema. Este efeito foi observado por exemplo por Nagasubramanian e Graessley nas suas experiências em reactor fechado onde se detectou um período de inibição de aproximadamente uma hora.

Usando o mecanismo de inibição da tabela 5.3.14 e considerando para as constantes cinéticas de inibição os valores $k_{ic} = k_{irc} = 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (presença de inibidor forte como por exemplo oxigénio), o método estequiométrico foi usado para simular a polimerização do VAc em reactor fechado descrita por Nagasubramanian e Graessley. A concentração de inibidor presente no sistema não é obviamente conhecida tendo sido ajustada de forma a reproduzir o tempo de inibição observado experimentalmente. Na figura 5.3.69 estão representadas ao longo do tempo de reacção as massas moleculares e conversão obtidas experimentalmente e a simulação do método estequiométrico. Nestas condições, a concentração de inibidor estimada é de $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (cerca de 2.2 ppm se o inibidor for oxigénio) sendo este valor obviamente dependente do mecanismo e do valor das constantes cinéticas consideradas para a inibição. É de notar que desta forma são automaticamente previstas de forma satisfatória e simultânea a conversão e massas moleculares ao longo do tempo.

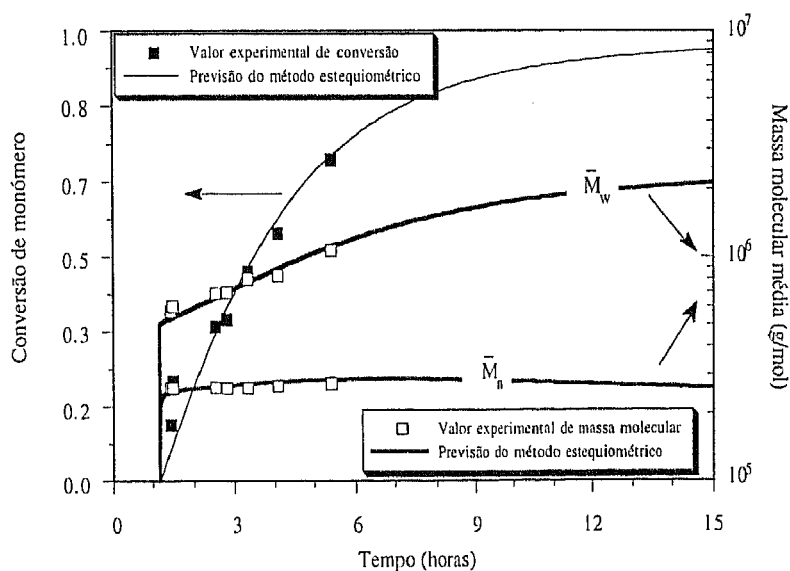


Figura 5.3.69 Simulação pelo método estequiométrico da polimerização do VAc em reactor fechado na presença de um inibidor forte. Dados experimentais de Nagasubramanian e Graessley (1970b).

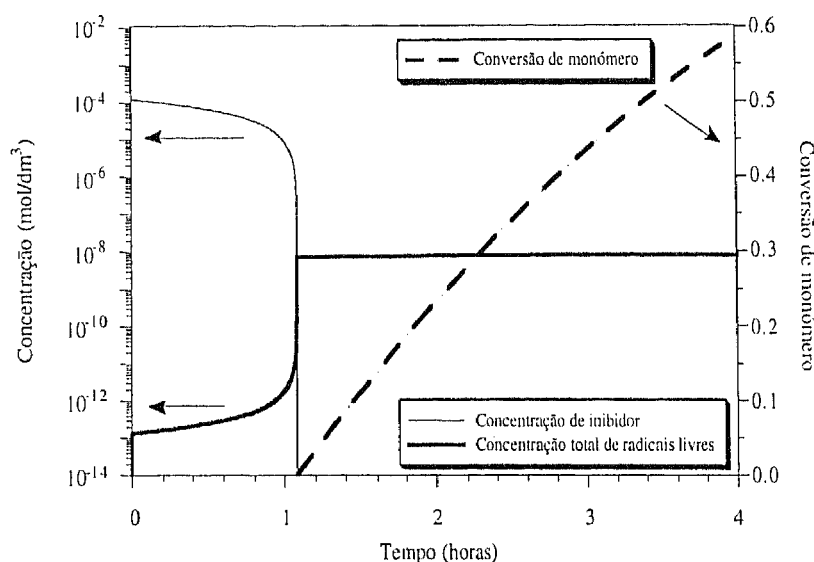


Figura 5.3.70 Aspecto pormenorizado do período de inibição na polimerização do VAc em reactor fechado na presença de um inibidor forte.

Parece portanto que as hipóteses consideradas à partida (mecanismo de inibição e valor das constantes cinéticas) permitem obter uma descrição bastante realista do sistema. Na figura 5.3.70 está representado um aspecto pormenorizado do período de inibição, sendo claro que a conversão de monómero (e portanto a polimerização) só se inicia quando todo o inibidor tiver sido consumido através das suas reacções com os radicais livres. É também de salientar que durante este período, a concentração de radicais não obedece ao estado pseudo-estacionário o que em rigor, constitui uma razão de inaplicabilidade de qualquer outro método à simulação deste sistema.

A presença de um inibidor deste tipo na polimerização em reactor contínuo reveste-se de outro tipo de particularidades. Neste caso, a alimentação contendo o inibidor entra continuamente no reactor, originando para além do período inicial de inibição uma diminuição efectiva das massas moleculares devido à terminação das cadeias macromoleculares. Esta diminuição deve-se ao facto de durante a polimerização o inibidor nunca chegar a ser totalmente consumido, ao contrário da polimerização em reactor fechado. Este aspecto fica mais claro se for observado o período transitório de uma experiência em reactor contínuo com um efectivo tempo de inibição. Nestas condições, está a polimerização do VAc feita em reactor contínuo por Verlaine (1982) em que se observa um nítido período de inibição. Esta experiência foi simulada pelo método estequiométrico tendo a concentração de inibidor sido ajustada para $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ de forma a reproduzir o tempo de inibição observado. Na figura 5.3.71 estão

representados os dados experimentais obtidos no período transitório da polimerização bem como a simulação do método estequiométrico nas condições descritas anteriormente. Mais uma vez é obtida uma representação bastante realista do sistema.

Na figura 5.3.72 está representado em pormenor o período de inibição na polimerização em reactor contínuo sendo claro que, mesmo depois do tempo inicial em que não se verifica polimerização, subsiste no reactor uma concentração estacionária de inibidor (cerca de 10^{-9} mol/dm³, nestas condições) que é responsável pela diminuição efectiva das massas moleculares.

Fenómenos deste tipo estão na base da explicação dos desvios observados experimentalmente na conversão de estado estacionário obtida (e possivelmente massa molecular) em reactor contínuo por Nagasubramanian e Graessley, tal como representado na figura 5.3.67. Desta forma, o método estequiométrico foi usado para corrigir este efeito através da estimativa da concentração de inibidor presente em cada experiência, ou seja, foi calculada a concentração de inibidor de forma que a conversão prevista ajuste à conversão observada experimentalmente. Da figura 5.3.67 fica claro que cada experiência apresenta diferentes desvios estando possivelmente este facto relacionado com diferentes concentrações de inibidor para cada uma delas.

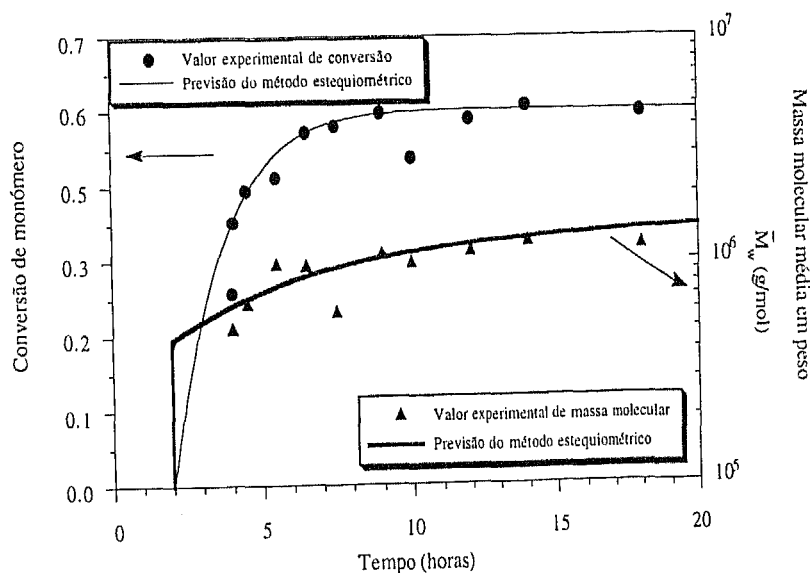


Figura 5.3.71 Simulação do período transitório da polimerização do VAc em reactor contínuo na presença de um inibidor forte. Dados experimentais de Verlaine (1982).

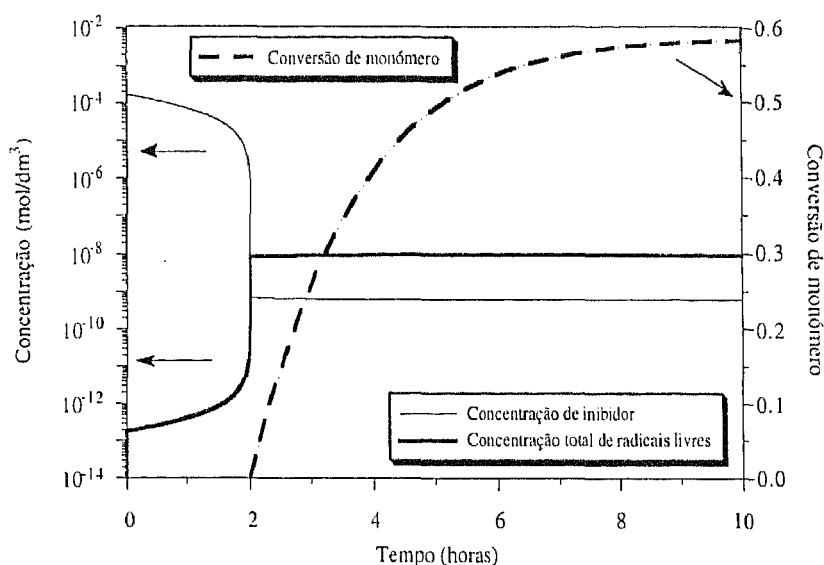


Figura 5.3.72 Aspecto pormenorizado do período de inibição na polimerização do VAc em reactor contínuo na presença de um inibidor forte.

Para além do mecanismo de inibição já descrito foi também considerada a inibição só por terminação (equivale a considerar nula a constante de transferência) tal como proposto por Hyun *et al.* (1976a). Na tabela 5.3.15 estão resumidos os resultados experimentais obtidos por Nagasubramanian e Graessley e também a concentração de inibidor calculada de forma a ajustar à experimental de acordo com os dois mecanismos de inibição propostos.

Tabela 5.3.15 Resultados experimentais obtidos por Nagasubramanian e Graessley (1970b) na polimerização em reactor contínuo do VAc (60C) e concentração de inibidor estimada de acordo com dois mecanismos de inibição.

Resultados experimentais				Inibição por terminação		Inibição por terminação e transferência	
τ (horas)	Conversão	$10^{-5} \times \overline{M}_n$ (g/mol)	$10^{-5} \times \overline{M}_w$ (g/mol)	$10^4 \times (B_5)_0$ (mol/dm ³)	Conversão prevista	$10^4 \times (B_5)_0$ (mol/dm ³)	Conversão prevista
1.50	0.133	2.2	4.8	0.60	0.140	1.2	0.133
2.17	0.189	2.3	5.3	0.86	0.188	1.7	0.182
2.75	0.223	2.2	5.5	1.1	0.227	2.1	0.223
3.50	0.241	2.1	5.3	1.4	0.237	2.7	0.247
4.67	0.337	2.4	6.3	1.7	0.338	3.3	0.337
6.00	0.360	2.3	6.6	2.2	0.357	4.3	0.354
5.83	0.412	2.5	8.2	2.0	0.419	3.8	0.412
7.00	0.602	2.5	10.7	1.7	0.592	2.4	0.598
8.30	0.632	2.5	12.6	1.6	0.630	2.9	0.626

Na figura 5.3.73 está comparada a conversão de monómero experimental com as previsões obtidas com e sem efeitos de inibição. Como foi já explicado, a inclusão de efeito de inibição permite ajustar a conversão prevista à observada experimentalmente. Na figura 5.3.74 está representada a comparação entre as massas moleculares médias experimentais e as previsões obtidas sem efeitos de inibição e com inibição por terminação. É de notar que ao ajustar a conversão prevista à experimental, é automaticamente obtido também um melhor ajuste sobre as massas moleculares, o que confirma a importância destes mecanismos. Na figura 5.3.75 comparam-se os valores experimentais com as previsões obtidas considerando inibição por terminação e inibição por terminação e transferência.

Quando se considera inibição por terminação e transferência, é obtida uma melhor representação para valores de massa molecular em peso elevada. No entanto, os valores previstos para as gamas inferiores e massa molecular média em número é inferior ao observado experimentalmente. Possivelmente, existe um óptimo entre estas duas situações limite, o que equivale a conhecer o valor individual das constantes cinéticas k_{tz} e k_{trz} . Neste caso, a optimização sobre estes dois parâmetros não é viável porque resta sempre para cada experiência outro parâmetro desconhecido que é a concentração de inibidor, existindo portanto sempre mais parâmetros do que pontos experimentais.

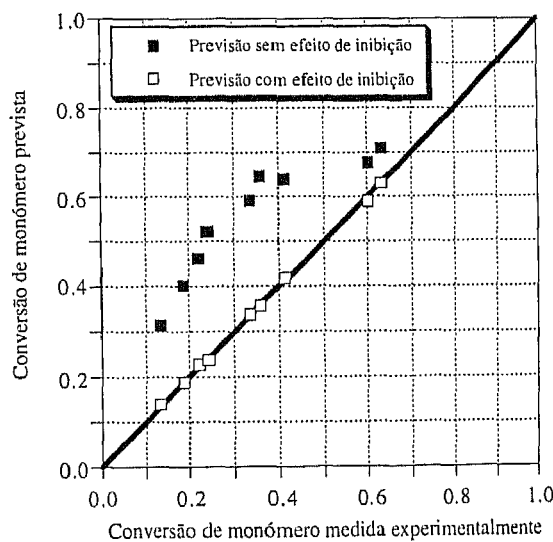


Figura 5.3.73 Comparação entre a conversão experimental de monómero e a prevista antes e depois da consideração de efeitos de inibição. Dados experimentais de Nagasubramanian e Graessley (1970b).

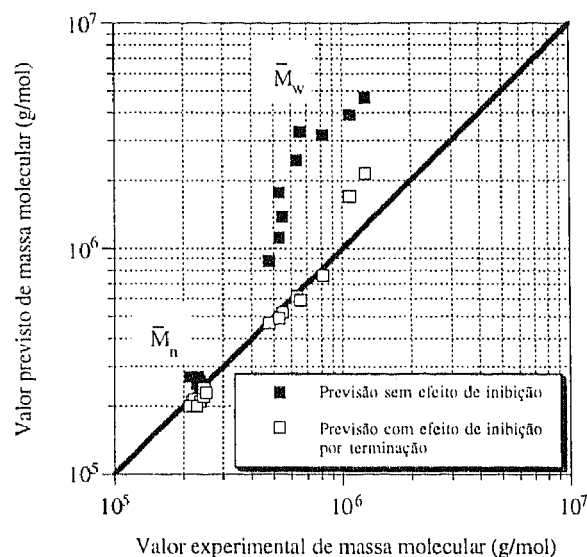


Figura 5.3.74 Comparação entre as massas moleculares médias em número e peso experimentais e as previsões antes e depois da consideração de efeitos de inibição por terminação. Dados experimentais de Nagasubramanian e Graessley (1970b).

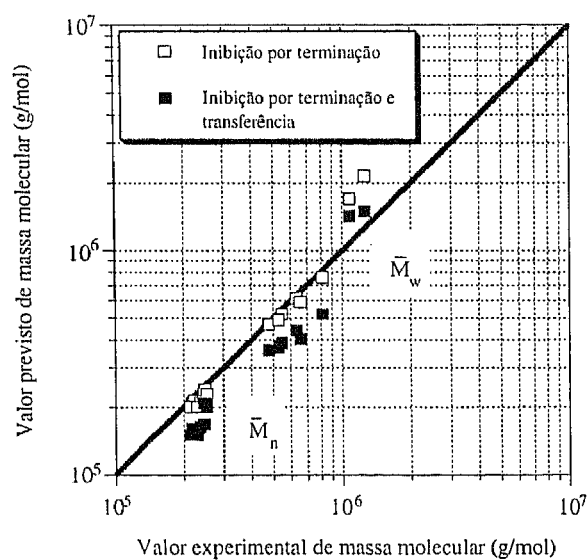


Figura 5.3.75 Comparação entre massas moleculares médias em número e peso experimentais e as previsões com efeitos de inibição por terminação e inibição por terminação e transferência. Dados experimentais de Nagasubramanian e Graessley (1970b).

Parece assim claro que só um conhecimento independente do tipo de inibidor, mecanismo de inibição e respectivas constantes cinéticas permitiria obter uma representação melhor que esta.

A observação da figura 5.3.67 permite concluir que os efeitos de inibição nas experiências de Chatterjee *et al.* são muito mais reduzidos. Mesmo assim, foram calculadas as concentrações de inibidor que eliminam os pequenos desvios observados. Os valores dessas concentrações são naturalmente neste caso muito menores do que os anteriores e variam de 0.5×10^{-5} a 3.5×10^{-5} mol/dm³ para inibição por terminação e de 10^{-5} a 6.5×10^{-5} mol/dm³ para inibição por terminação e transferência. Com estas concentrações é ajustada a conversão prevista à experimental (figura 5.3.76) resultando automaticamente uma melhor representação também para as massas moleculares, tal como está representado na figura 5.3.77.

A análise dos efeitos de inibição considerados anteriormente é essencial na explicação dos resultados experimentais obtidos em reactor contínuo, principalmente os de Nagasubramanian e Graessley onde são observados elevados períodos de inibição. Mesmo assim, ressalta das figuras 5.3.75 e 5.3.77 que a previsão para massas moleculares em peso elevadas (superiores a 9×10^6 g/mol) é superior à observada experimentalmente.

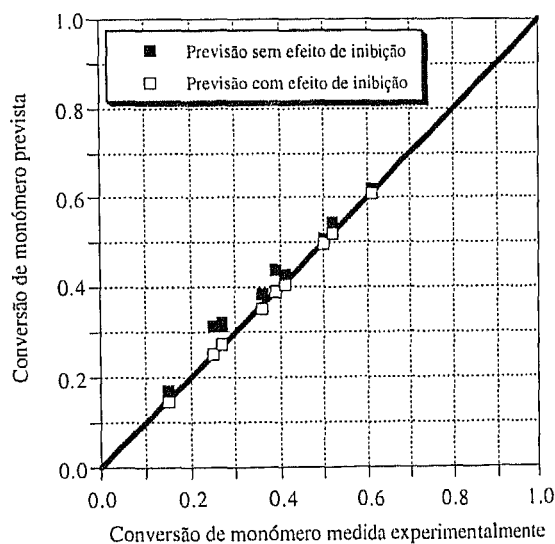


Figura 5.3.76 Comparação entre a conversão experimental de monômero e a prevista antes e depois da consideração de efeitos de inibição. Dados experimentais de Chatterjee *et al.* (1977b).

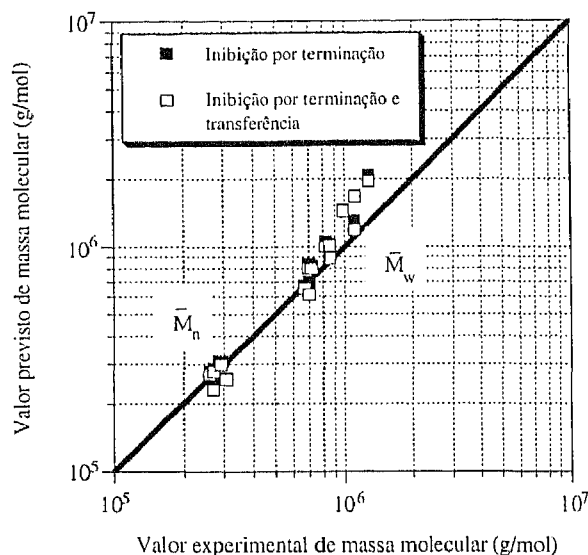


Figura 5.3.77 Comparação entre massas moleculares médias em número e peso experimentais e as previsões com efeitos de inibição por terminação e inibição por terminação e transferência. Dados experimentais de Chatterjee *et al.* (1977b).

Este facto obriga a fazer uma discussão sobre o estado da mistura no reactor, nomeadamente, sobre a possibilidade de em certas experiências não se verificar o estado de micromistura, mas sim segregação total ou ainda, um estado intermédio entre estas duas situações limite.

Na figura 5.3.78 estão representados os dados experimentais obtidos por diversos autores na polimerização do VAc em reactor contínuo e as previsões do método dos momentos e método estequiométrico considerando para a mistura o estado de segregação total. As previsões foram todas calculadas para tempo final igual a três tempos de passagem. O método dos momentos com efeitos de iniciação prevê um crescimento exagerado da massa molecular devido ao facto (já referido) da condição de fecho imposta para os momentos originar uma descontinuidade na massa molecular, em reactor fechado, quando a conversão se aproxima de um. Assim, no cálculo do reactor segregado a partir do reactor fechado, se não for imposto um limite superior para a conversão, verificam-se previsões deste tipo. Na figura 5.3.79 estão comparados os mesmos dados experimentais com as previsões do método estequiométrico considerando os estados de micromistura e segregação total. Para massas moleculares médias em peso até aproximadamente 9×10^5 g/mol não é possível distinguir entre as duas previsões,

enquanto para valores superiores, os valores experimentais são mais consistentes (à parte dos efeitos de inibição já estudados) com o estado de segregação total.

Nas figuras 5.3.80 e 5.3.81 os dados experimentais são comparados com as previsões do método estequiométrico agora calculadas em cada experiência para tempo final igual ao praticado experimentalmente. Nas experiências com massa molecular média em peso superior a 9×10^5 g/mol foi considerado o estado de segregação total. Parece portanto que os resultados experimentais obtidos são nesta gama de massas moleculares mais consistentes com o estado de segregação total do que com o estado de micromistura. Este facto tinha já sido anunciado por exemplo, no trabalho de Chatterjee *et al.* (1977b) sem que no entanto tenha sido observada alguma evidência experimental que tornasse esta hipótese verdadeira. De qualquer forma, Taylor e Reichert (1985) afirmam que as conclusões de Chatterjee *et al.* a este respeito podem não ser completamente verdadeiras. Baseiam as suas afirmações nas experiências em reactor contínuo de Baade *et al.* (1982) que apesar de terem decorrido em meio muito diluído e com alta velocidade de agitação (1600 rpm) apresentavam um grau de segregação de 0.15 num máximo de 1. Fazendo a transposição para as experiências de Chatterjee *et al.* em que é usado um meio mais concentrado e uma velocidade de agitação de 300 rpm, Taylor e Reichert afirmam que se deve ter verificado nestas experiências um elevado grau de segregação. Para além destes factos, é de referir que a gama de massas moleculares obtidas por Chatterjee *et al.* é muito superior à de Baade *et al.*, devido à influência do tipo de iniciador usado.

Assim, enquanto o limite superior de massa molecular média em peso obtida por Chatterjee *et al.* é de 12.8×10^5 g/mol, no trabalho de Baade *et al.* este valor é da ordem de 1.5×10^5 g/mol o que explica a elevada viscosidade observada no primeiro trabalho o que poderá contribuir para a segregação da mistura. Este aspecto pode ser observado na figura 5.3.82 em que são comparadas as massas moleculares médias em peso obtidas experimentalmente em reactor contínuo por Chatterjee *et al.* e Baade *et al.* com as previsões do método estequiométrico. A consideração dos estados de micromistura e segregação total na previsão dos valores experimentais Baade *et al.* não é neste caso crítico pois não são observadas diferenças significativas entre as duas previsões. O desconhecimento da escala temporal das experiências de Baade *et al.* não permite fazer uma análise tão pormenorizada como anteriormente, nomeadamente quanto aos efeitos de inibição, sendo mesmo assim possível obter uma boa representação destas experiências (figura 5.3.82).

Como foi referido quando se iniciou a análise da produção do PVAc, o mecanismo de terminação desta polimerização é um pouco controverso. Embora na generalidade dos trabalhos desta área se considere só existir terminação por dismutação, Bamford *et al.* (1969) determinaram que a 25 °C a terminação se verifica apenas por combinação.

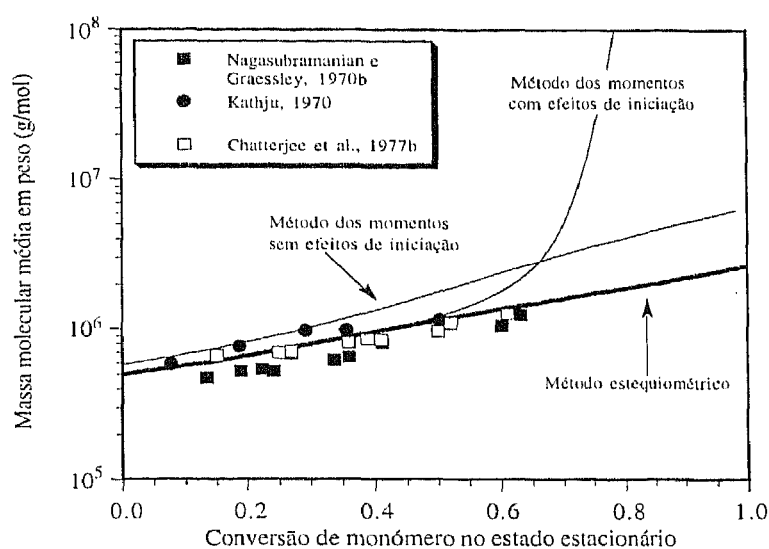


Figura 5.3.78 Massa molecular média em peso de PVAc obtida por diversos autores em reactor contínuo (60 C) e respectivas previsões do método dos momentos e método estequiométrico considerando o estado de segregação total.

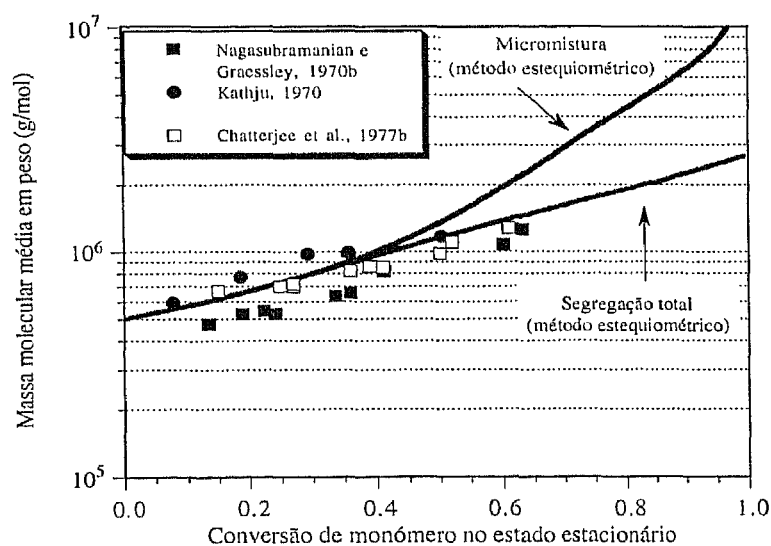


Figura 5.3.79 Massa molecular média em peso de PVAc obtida por diversos autores em reactor contínuo (60 C) e previsões do método estequiométrico considerando os estados de micromistura e segregação total.

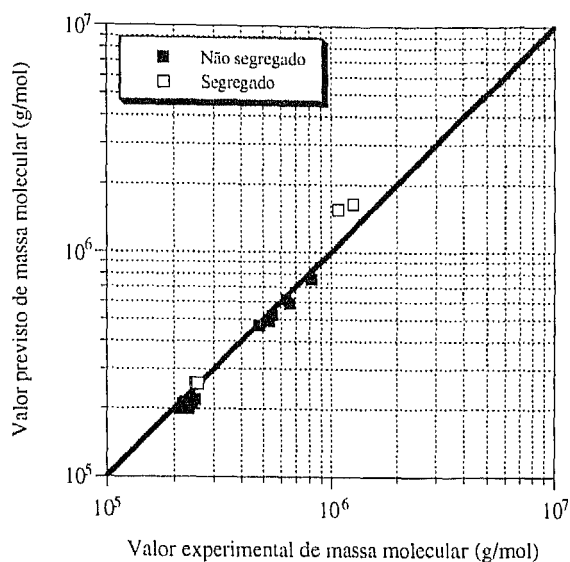


Figura 5.3.80 Comparação entre massas moleculares médias em número e peso experimentais e as previsões do método estequiométrico considerando o estado de segregação total para massa molecular média em peso superior a 9×10^5 g/mol. Dados experimentais de Nagasubramanian e Graessley (1970b).

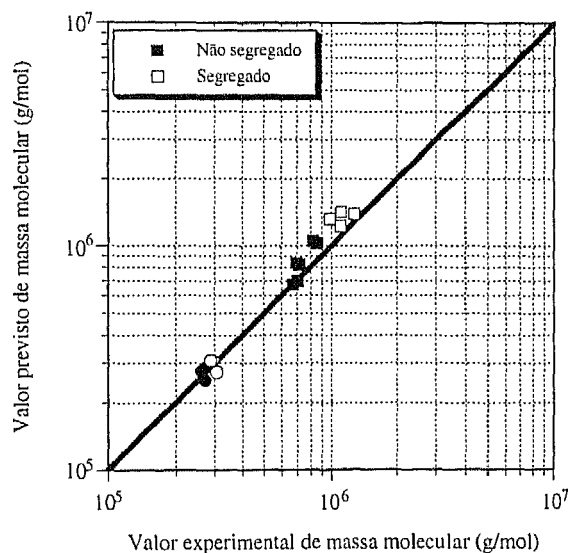


Figura 5.3.81 Comparação entre massas moleculares médias em número e peso experimentais e as previsões do método estequiométrico considerando o estado de segregação total para massa molecular média em peso superior a 9×10^5 g/mol. Dados experimentais de Chatterjee *et al.* (1977b).

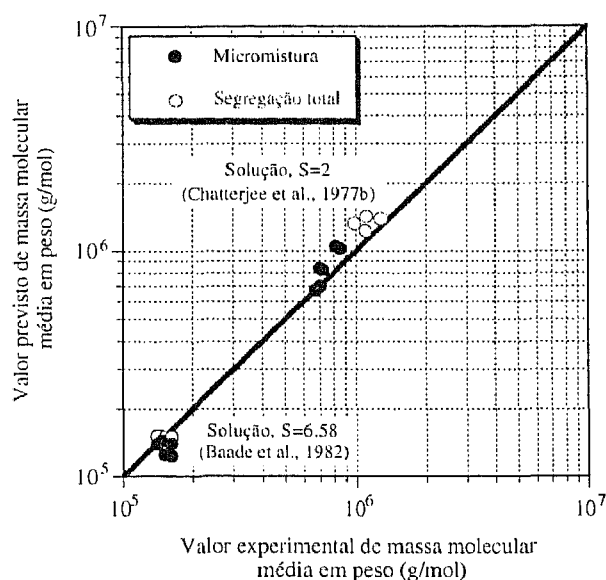


Figura 5.3.82 Comparação entre massas moleculares médias em peso experimentais e as previsões do método estequiométrico para diferentes condições de polimerização do VAc em reactor contínuo.

O método estequiométrico foi usado para simular a influência do processo de terminação por combinação na polimerização do VAc. Para isso, este mecanismo, representado na tabela 5.3.16, foi acrescentado ao esquema cinético considerado anteriormente. A unidade X_7 representa genericamente o produto de reacção resultante, em cada molécula, da combinação de dois radicais. De modo a manter as velocidades de polimerização observadas experimentalmente, a constante global de terminação foi mantida no mesmo valor por intermédio da definição da fracção de terminação por combinação, ou seja:

$$\delta_{ic} = \frac{k_{ic}}{k_{id} + k_{ic}} \quad (5.3.36)$$

Tabela 5.3.16 Mecanismo cinético de terminação por combinação considerado da polimerização por radicais livres do VAc.

Nome da reacção	Equação química	Coefficientes estequiométricos transformados
Terminação por combinação de dois radicais de propagação	$A_1 + A_1 \xrightarrow{k_{AA_{11}} = k_{ic}} 2X_7 + V_{AA_{11}}$	$\bar{V}_{AA_{11}} = \varphi_{AA_{11}} \xi_7 / \alpha_1$

Com base nestas definições foi simulada a polimerização do VAc em reactores fechado e contínuo e em solução de t-butanol com $S=2$. Nas figuras 5.3.83 e 5.3.84 estão representados

os resultados obtidos quando se consideraram diferentes fracções de terminação por combinação. A observação dessas figuras permite dizer que nestas condições, a influência deste parâmetro é muito menor em reactor fechado do que em contínuo. Em reactor fechado, é prevista a ocorrência de gelificação com fracção de terminação por combinação a partir de cerca de 30%, enquanto para reactor contínuo, com 10% de terminação por combinação já se deveria observar gelificação para conversão de monómero de 80%. Note-se que com terminação apenas por dismutação nunca é prevista gelificação em reactor contínuo ou fechado.

O conjunto de dados experimentais apresentados anteriormente não são consistentes com uma significativa fracção de terminação por combinação uma vez que por exemplo Verlaine (1982) realizou a polimerização do VAc em reactor fechado até próximo da conversão total sem observar a formação de gel. O mesmo se pode dizer dos dados experimentais de Baade *et al.* para reactor fechado em suspensão. Por outro lado, para reactor contínuo em solução foram atingidas conversões de cerca de 63% sem se verificar gelificação. Conversões próximas de 80% foram obtidas em reactor contínuo em suspensão, também sem gelificação. Conjugando estes dados com as simulações apresentadas nas figuras 5.3.83 e 5.3.84 pode afirmar-se que a 60 C, a fracção de terminação por combinação não poderá ir além dos 10%.

A controvérsia acerca deste assunto surge imediatamente quando se analisa o próprio trabalho de Bamford *et al.* (1969) em que a fracção de terminação por combinação é medida a 25 C pela técnica da gelificação. Uma das principais dificuldades relatadas neste trabalho relaciona-se com a elevada transferência ao monómero que se verifica na polimerização do acetato de vinilo relativamente a outros monómeros. Este facto obriga a fazer elevadas correcções nos tempos de gelificação observados, o que provoca uma grande incerteza no parâmetro a determinar. A comparação do valor determinado para a fracção de terminação por combinação (100% a 25 C) por Bamford *et al.* (1969) com o valor de 0% a 90 C citado no mesmo trabalho, reforça a incerteza acerca deste parâmetro.

A teoria dos processos ramificados foi aplicada por Burchard *et al.* (1974) à previsão das propriedades do PVAc. Uma das principais conclusões deste trabalho relaciona-se com a previsão de ocorrência de gelificação para a conversão crítica de 67%. Esta teoria foi nomeadamente comparada com os dados experimentais anteriormente analisados de Stein (1964) cujo limite superior de conversão é de cerca de 55% e que portanto não testam da validade da previsão do ponto de gelificação. É também afirmado no trabalho de Burchard *et al.* que só não ocorre gelificação quando não houver simultaneamente terminação por combinação e polimerização da ligação dupla terminal. Estas conclusões são inconsistentes com a análise feita neste trabalho, para além do facto de Graessley *et al.*, (1969) terem realizado a polimerização do

VAc em condições análogas às de Stein com um limite superior de conversão de 90%, sem observarem gelificação.

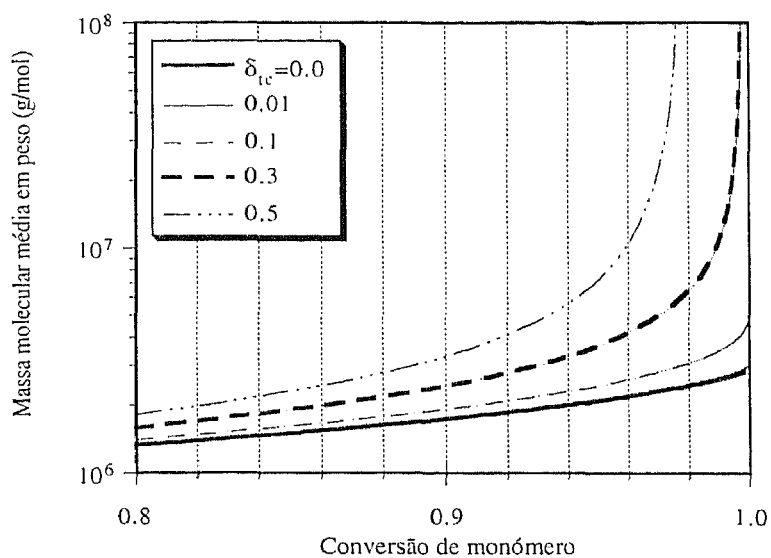


Figura 5.3.83 Influência da terminação por combinação na polimerização do acetato de vinilo. Simulação para polimerização em reator fechado (solução de t-butanol com $S=2$ e $I_0=1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) a 60 C.

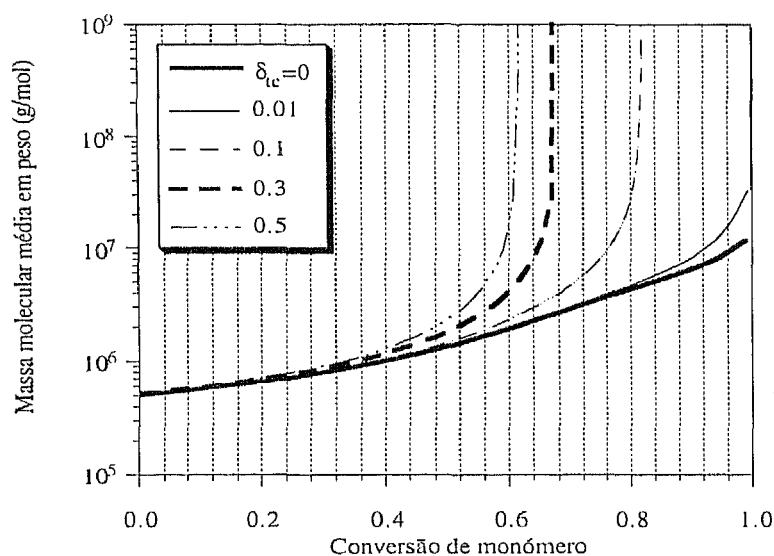


Figura 5.3.84 Influência da terminação por combinação na polimerização do acetato de vinilo. Simulação para polimerização em reator contínuo (solução de t-butanol com $S=2$ e $I_0=1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) a 60 C.

5.4 COPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE MONÓMEROS POLIVINÍLICOS: APLICAÇÃO AO CASO DO METACRILATO DE METILO COM DIMETACRILATO DE ETILENOGLICOL

5.4.1 Introdução.

A reacção de polimerização que envolve um monómero com uma ligação dupla e outro de duas ligações duplas é um exemplo típico de uma copolimerização com ocorrência simultânea do fenómeno de ramificação. O monómero divinílico para além de funcionar como comonómero é também agente de ramificação. Com a evolução da reacção de polimerização verifica-se a formação de uma rede tridimensional. No sistema podem ser encontradas em simultâneo cadeias lineares, cadeias com ramificações ou ainda cadeias principais ligadas entre si por pontos comuns de ramificação. No ponto de gelificação, a rede tridimensional é suficientemente ramificada de modo a estender-se por toda a mistura reaccional. Formam-se então o gel, constituída pela rede tridimensional, e o sol da qual fazem parte o monómero por reagir e cadeias de polímero não incorporadas na rede. A copolimerização do estireno com divinilbenzeno é um destes casos com importância prática cuja poliadição iónica foi analisada no capítulo anterior.

Qualitativamente, o mesmo se passa na homopolimerização de monómeros polivinílicos como os diacrilatos e dimetacrilatos de cuja polimerização resultam materiais de estrutura altamente ramificada. Estes materiais são de grande interesse prático dada a sua aplicação ao fabrico de lentes de contacto, adesivos, revestimento de fibras ópticas, etc. A natureza da sua estrutura ramificada é determinante nas suas propriedades físicas e comportamento mecânico. O desenvolvimento e controlo da estrutura destes materiais passa pela existência de modelos matemáticos que a possam descrever rigorosamente.

Recentemente, o esforço de investigação na área das redes poliméricas tem aumentado muito devido ao grande sucesso das substâncias superabsorventes, capazes de reter cerca de 1000 gramas de água por grama de polímero (ver por exemplo Shwaryova *et al.*, 1992). Este tipo de materiais tem sido aplicado na área agrícola, produção de artigos sanitários ou na medicina. Grande parte destes polímeros são sintetizados a partir de monómeros acrílicos ou metacrílicos e por essa razão neste trabalho é feita em particular a análise de um sistema desse tipo: copolimerização do metacrilato de metilo com dimetacrilato de etilenoglicol.

Em geral, designam-se por poliacrílicos os polímeros derivados do ácido acrílico ou do ácido metacrílico. Da polimerização dos monómeros derivados destes compostos resultam polímeros com diferentes propriedades e aplicações. Na tabela 5.4.1 estão representados os

principais tipos de acrílicos usados industrialmente. A copolimerização de diferentes monómeros deste tipo ou seus derivados divinílicos permite ainda aumentar mais a gama de aplicação destes produtos.

Tabela 5.4.1 Principais tipos de polímeros acrílicos e suas propriedades.

Monómero	Principais propriedades do polímero
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ Ácido acrílico	O ácido acrílico é solúvel em água e pode ser polimerizado em solução aquosa. O polímero resultante também é solúvel em água e é geralmente usado como espessante.
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_3$ Acrilato de metilo	É geralmente polimerizado em emulsão podendo as emulsões resultantes ser usadas directamente para diversos tipos de revestimentos.
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CONH}_2$ Acrilamida	É polimerizado em solução aquosa ácida servindo geralmente como agente de pigmentação.
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ Acrilonitrilo	O monómero é solúvel em água mas o polímero resultante não é e portanto precipita. As fibras deste polímero são usadas na indústria do vestuário.
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ Cianoacrilato	A polimerização é iniciada por uma base fraca. São usados nos adesivos e na área da saúde (conforme o substituinte R)
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ Metacrilato de metilo	Pode ser polimerizado em massa, solução, emulsão ou suspensão. Apresenta uma larga gama de aplicações sendo de salientar a produção de artigos de óptica.

De seguida, é descrito o mecanismo cinético adoptado para descrever a polimerização radicalar de um monómero monovinílico com outro divinílico, de acordo com a notação do método estequiométrico. Este método é suficientemente flexível de forma a facilmente considerar outros mecanismos que não tenham sido descritos, para além da análise se aplicar a um sistema deste tipo em geral, independentemente dos monómeros serem ou não acrílicos ou metacrílicos. A homopolimerização de um monómero monovinílico (por exemplo metacrilato de metilo) ou de um monómero divinílico (por exemplo dimetacrilato de etilenoglicol) são casos particulares desta análise.

5.4.2 Mecanismo cinético da copolimerização radicalar de um monómero monovinílico com um monómero divinílico.

Nesta secção, será analisado o mecanismo cinético considerado na copolimerização radicalar de um monómero monovinílico, designado genericamente por $\text{CH}_2 = \text{YRC}$, com um monómero divinílico simétrico, representado por $\text{R}'(\text{CY}' = \text{CH}_2)_2$. O iniciador será genericamente denominado de $\text{R}''\text{R}''$. O mecanismo apresentado será mais tarde aplicado ao caso particular da copolimerização do metacrilato de metilo com dimetacrilato de etilenoglicol iniciada por AIBN. Neste caso, o monómero monovinílico (monofuncional) é o metacrilato de

metilo, representando **Y** o grupo CH_3 e **R** o grupo COOCH_3 . O monómero divinílico (bifuncional) é o dimetacrilato de etilenoglicol, em que **Y'** também representa o grupo CH_3 e **R'** significa $\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}$. O iniciador simétrico (AIBN) pode também ser representado pela forma genérica $\text{R}''\text{R}''$ sendo R'' o grupo $\text{N}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$.

A primeira etapa a considerar, é como habitualmente nas polimerizações radiculares, a decomposição do iniciador. Na figura 5.4.1 está representada este processo.

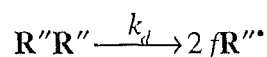


Figura 5.4.1 Reacção de decomposição de um iniciador simétrico $\text{R}''\text{R}''$ com formação de radicais primários.

A etapa de iniciação é constituída pelo conjunto de reacções químicas dos radicais primários, resultantes da etapa de decomposição do iniciador, com as ligações duplas presentes no sistema. A reactividade das ligações duplas depende do monómero ao qual pertencem e portanto as reacções de iniciação do monómero monovinílico (monómero 1) e do monómero divinílico (monómero 2) apresentam em geral diferentes constantes cinéticas. Na figura 5.4.2. representa-se a reacção de iniciação por radicais primários do monómero monovinílico, sendo a respectiva constante cinética designada por k_{i1} .

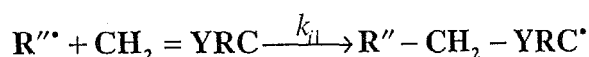


Figura 5.4.2 Reacção de iniciação do monómero monofuncional por radicais primários.

Na figura 5.4.3 está representada a reacção de iniciação do monómero divinílico por radicais primários. Neste caso, a constante cinética da reacção será designada por k_{i2} .

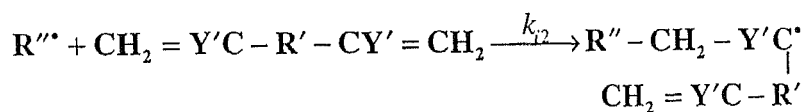


Figura 5.4.3 Reacção de iniciação do monómero bifuncional simétrico por radicais primários.

A reactividade das ligações duplas do mesmo monómero varia após uma delas ter sido convertida em cadeia macromolecular. Este facto, constitui um exemplo típico dos conhecidos efeitos de substituição e é por isso necessário distinguir as chamadas ligações duplas internas. Na figura 5.4.4 está representada a reacção de iniciação de uma ligação dupla interna sendo a respectiva constante cinética designada por k_{i2}^* .

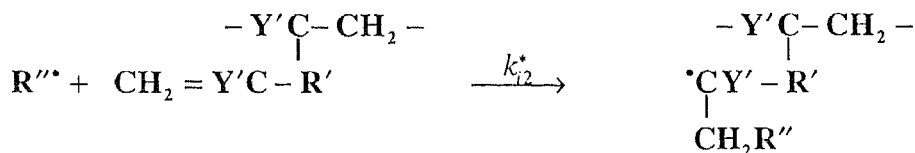


Figura 5.4.4 Reacção de iniciação da ligação dupla interna por radicais primários.

Para além das reactividades das ligações duplas variarem com o tipo de monómero e dentro do mesmo monómero dependerem dos efeitos de substituição, os radicais macromoleculares apresentam também diferentes reactividades conforme o monómero de que derivam e ainda a sua posição na cadeia. No fundo, a reactividade do radical livre depende dos substituintes do átomo de carbono em que está localizado. Estes factos obrigam a distinguir as reacções de propagação conforme o monómero, tipo de ligação dupla e radicais macromoleculares envolvidos. Já foi referido que neste sistema é necessário considerar três diferentes tipos de ligações duplas. Como se verá, é também necessário considerar três tipos de radicais macromoleculares. Resulta portanto que na etapa de propagação é necessário descrever nove processos diferentes.

Na figura 5.4.5 representa-se a etapa de propagação do monómero monovinílico com um radical macromolecular derivado do mesmo monómero (homopropagação). O novo radical formado é ainda do mesmo tipo e a constante cinética desta reacção designa-se por k_{p11} .

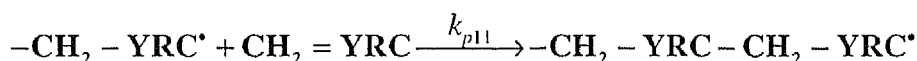


Figura 5.4.5 Propagação do monómero monofuncional com radical derivado do monómero monofuncional.

Um radical formado a partir do monómero 1 pode também reagir com uma das ligações duplas do monómero divinílico produzindo-se neste processo um radical derivado do monómero 2 (figura 5.4.6). A constante cinética desta reacção representa-se por k_{p12} .

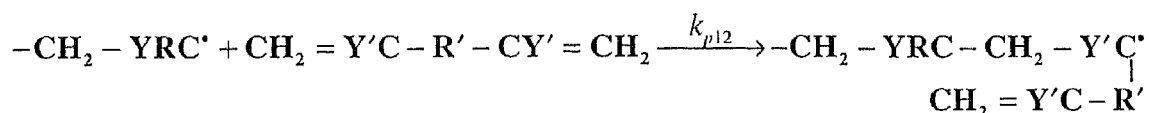


Figura 5.4.6 Propagação cruzada do monómero bifuncional com radical derivado do monómero monofuncional.

Por último, um radical do monómero 1, reage com uma ligação dupla interna da maneira representada na figura 5.4.7 e constante cinética k_{p12}^* . O radical macromolecular resultante deste processo é diferente dos anteriores pois pertence à estrutura interna da macromolécula. Por esta

razão designa-se por radical interno. Para além disso, este processo introduz um ponto de ramificação tetrafuncional do polímero e consequente formação de uma estrutura ramificada.

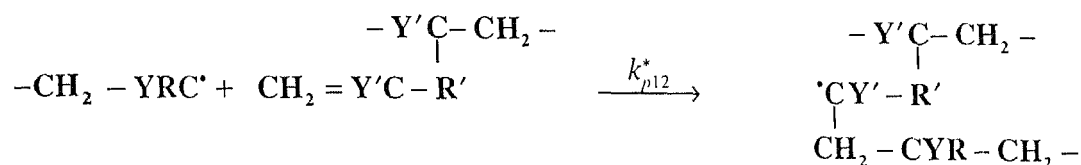


Figura 5.4.7 Propagação da ligação dupla interna com radical derivado do monómero monofuncional.

Quando um radical derivado do monómero divinílico propaga com uma unidade de monómero monofuncional (figura 5.4.8) forma-se um radical do monómero 1 e uma ligação dupla interna. Trata-se de uma propagação cruzada com constante cinética k_{p21} . Note-se que em geral $k_{p12} \neq k_{p21}$.

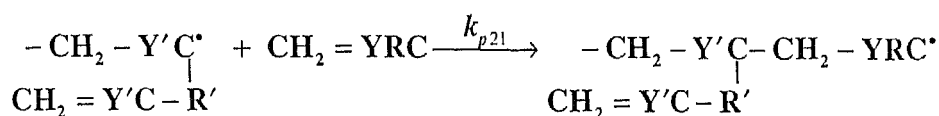


Figura 5.4.8 Propagação cruzada do monómero monofuncional com radical derivado do monómero bifuncional.

A homopropagação do monómero 2 está representada na figura 5.4.9, sendo a constante cinética desta reacção representada por k_{p22} . Desta reacção resulta um novo radical do monómero 2 e também a formação de uma ligação dupla interna.

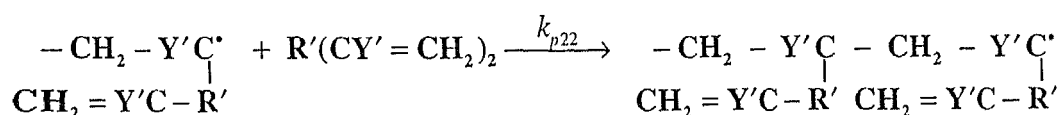


Figura 5.4.9 Propagação do monómero bifuncional com radical derivado do monómero bifuncional.

Da propagação de um radical do monómero 2 com uma ligação dupla interna (constante cinética k_{p22}) resulta a formação de um radical interno, uma ligação dupla interna e um ponto de ramificação. Na figura 5.4.10 está representada esta reacção.

Os radicais internos têm também a possibilidade de participar em três diferentes tipos de reacções de propagação. Quando reagem com o monómero monofuncional (figura 5.4.11), forma-se um radical do monómero 1 e um ponto de ramificação. A constante cinética desta reacção é k_{pi1} .

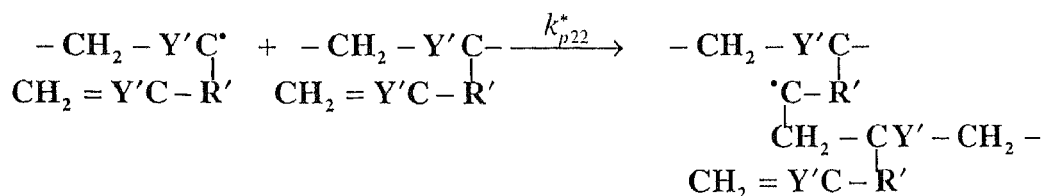


Figura 5.4.10 Propagação da ligação dupla interna com radical derivado do monómero bifuncional.

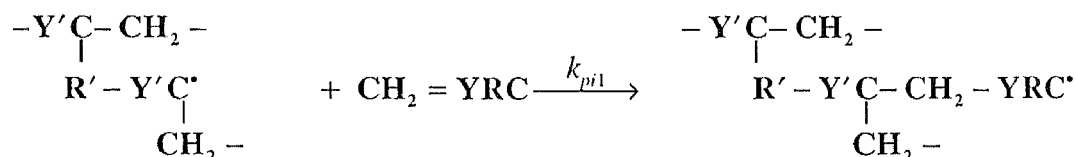


Figura 5.4.11 Propagação do monómero monofuncional com radical interno.

Da propagação de um radical interno com o monómero bifuncional (figura 5.4.12) resulta a formação de um radical do monómero 2. A constante cinética da reacção é designada por k_{pi2} .

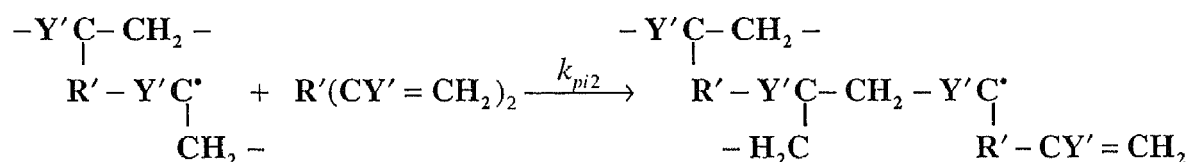


Figura 5.4.12 Propagação do monómero bifuncional com radical interno.

Por último, há a considerar a propagação da ligação dupla interna com um radical interno. Neste processo, forma-se novamente um radical interno e um novo ponto de ramificação (figura 5.4.13). A constante cinética desta reacção representa-se por k_{pii}^* .

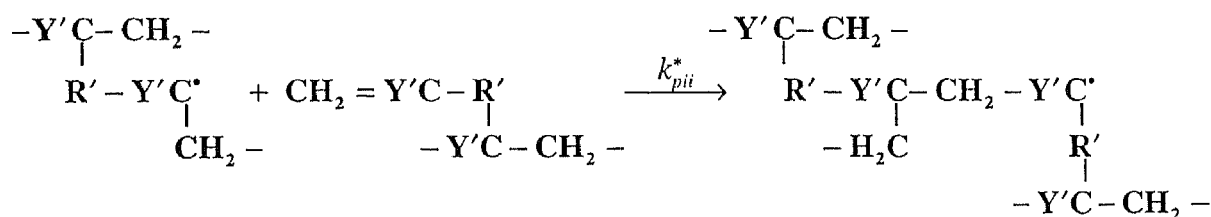


Figura 5.4.13 Propagação da ligação dupla interna com radical interno.

Na etapa de terminação de radicais livres serão considerados os processos de terminação por combinação e terminação por dismutação. Foi já referido que neste sistema é necessário distinguir três diferentes tipos de radicais macromoleculares. Por esta razão, é possível

encontrar nove reacções de terminação entre radicais. No entanto, e por razões de simetria, apenas seis dessas reacções são efectivamente distintas.

Na figura 5.4.14 está representada a reacção de terminação que envolve dois radicais de monómero monovinílico. À constante cinética desta reacção chama-se k_{t11} . Todas as outras reacções de terminação por combinação podem ser descritas de forma semelhante, sendo a constante cinética da reacção que envolve o radical i com j designada por k_{tij} . Na figura 5.4.15 representa-se a reacção de terminação entre dois radicais internos.

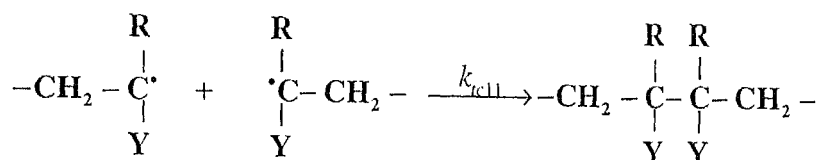


Figura 5.4.14 Terminação por combinação de dois radicais derivados do monómero monofuncional

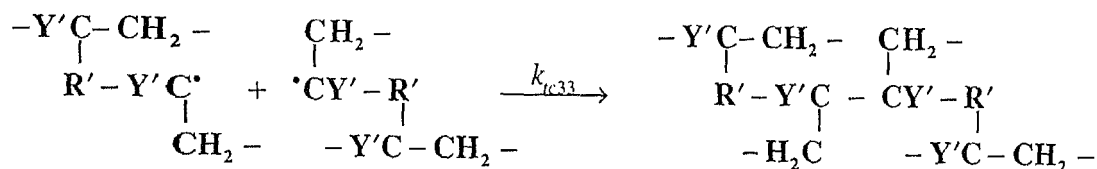


Figura 5.4.15 Terminação por combinação de dois radicais internos.

A terminação por dismutação é descrita de uma forma análoga à terminação por combinação. Nas figuras 5.4.16 e 5.4.17 estão representadas as reacções de terminação por dismutação que envolvem radicais do monómero 1 e radicais internos, respectivamente. De uma forma genérica, a reacção de terminação por dismutação que entre os radicais i e j tem constante cinética k_{tij} .

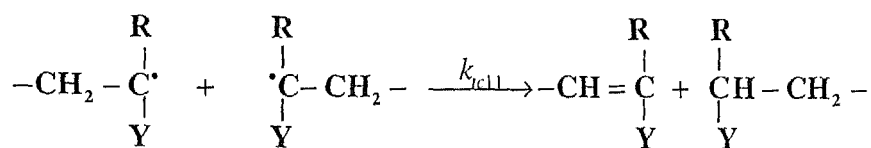


Figura 5.4.16 Terminação por dismutação de dois radicais derivados do monómero monofuncional.

Na terminação por dismutação, para além do processo de transferência de um hidrogénio metilénico com formação de uma ligação dupla terminal (como representado nas figuras 5.4.16 e 5.4.17), pode também ocorrer a transferência de um hidrogénio metílico com formação de um grupo metilénico terminal (Moad e Solomon, 1995). Este fenómeno não é de

importância fundamental na análise feita neste trabalho pois afecta apenas o tipo de unidades estruturais, não reactivas, presentes no polímero.

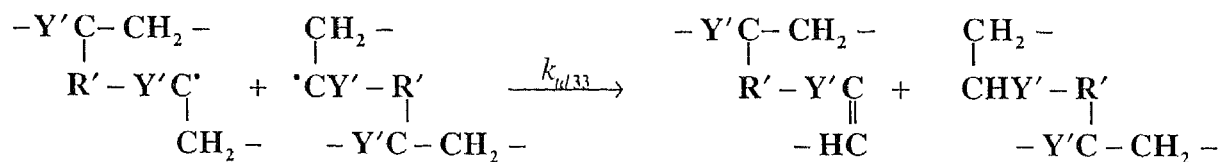


Figura 5.4.17 Terminação por dismutação de dois radicais internos.

A proporção relativa das terminações por combinação e dismutação é um aspecto fundamental na descrição das polimerizações radiculares. No caso particular da polimerização de monómeros com múltiplas ligações duplas o problema é agravado devido ao maior número de reacções de terminação que é possível distinguir. A natureza da terminação na polimerização do metacrilato de metilo foi investigada por diferentes técnicas experimentais. É praticamente consensual que estão simultaneamente presentes os processos de combinação e dismutação, no entanto, as proporções relativas determinadas para estes fenómenos apresentam uma ampla variação conforme a técnica experimental usada.

Na tabela 5.4.2 estão representados valores da fracção de terminação por dismutação medida por diferentes técnicas a diferentes temperaturas (Moad e Solomon, 1995). É bastante evidente a discrepância que existe nestes valores quando são utilizadas técnicas de medição diferentes ou mesmo dentro da mesma técnica. Estes desvios são em parte explicados pelos modelos matemáticos usados a interpretação dos dados experimentais e também pelo facto de outras reacções de terminação (radicais primários) não terem sido tomadas em conta.

Tabela 5.4.2 Fracção de terminação por dismutação $\delta_{td} = k_{td}/(k_{td} + k_{tc})$ na polimerização do metacrilato de metilo (Moad e Solomon, 1995).

Temperatura (C)	Técnica da gelificação	Medição da massa molecular	Avaliação do índice de polidispersão	Concentração de grupos terminais
-25			0.12	
0			0.33	0.60
15			0.43	
25	0.67			0.68
30			0.54	
40				0.31
45			1	
60	0.73	0.31		0.42, 0.56, 0.57 0.72, 0.73, 0.85
80	0.80			0.57

Os agentes de transferência podem ser usados industrialmente numa polimerização radicalar com o objectivo de controlar a massa molecular do polímero, a velocidade de polimerização ou ainda a natureza dos grupos terminais do polímero.

Na figura 5.4.18 representa-se a reacção de transferência de cadeia entre um radical livre e o agente **T**. Genericamente, este tipo de reacções envolve a transferência de um átomo ou grupo (**T'**) do agente para a cadeia macromolecular que passa a ficar saturada. O grupo transferido depende do agente de transferência usado e pode ser desde um átomo de hidrogénio (por exemplo quando o agente de transferência é um tiol) passando por átomos de halogénios (um átomo de bromo do CBr₄, por exemplo).

A velocidade com que o radical **T'** reinicia a polimerização de uma nova cadeia é importante na observação (ou não) de períodos de inibição. Como já foi analisado, no caso do acetato de vinilo é frequente a observação deste fenómeno devido à elevada constante de propagação do monómero. O metil metacrilato apresenta um baixo valor da constante de propagação e não é frequente a observação de inibição.

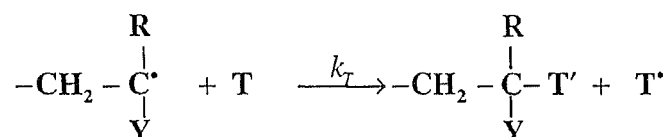


Figura 5.4.18 Reacção de transferência de cadeia entre um radical livre e um agente de transferência.

Na tabela 5.4.3 estão representadas as estruturas químicas das unidades a considerar na copolimerização cujo mecanismo cinético foi apresentado anteriormente. Na tabela 5.4.4 representam-se as todos os processos que fazem parte do mecanismo cinético considerado, já escritos de acordo com a nova notação do método estequiométrico. Esta notação permite fazer um tratamento mais versátil deste tipo de sistemas, embora a notação original apresentada em Costa e Dias (1994) também pudesse ser usada na sua análise (um teste a esta possibilidade foi feito por Cunha e Saraiva, 1994).

O objectivo principal do tratamento aqui apresentado é a comparação directa das previsões do método estequiométrico com os resultados experimentais obtidos por Li *et al.* (1989a) na copolimerização em massa do metacrilato de metilo (MMA) com dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA). Para além disso, as previsões do método estequiométrico serão também comparadas com as do método *pseudo - cinético* apresentado em Li *et al.* (1989b) para a descrição deste sistema. Por estas razões, o mecanismo aqui adoptado é o mesmo considerado nos trabalhos de Li *et al.*.

Tabela 5.4.2 Grupos químicos considerados na copolimerização radicalar de um monômero com uma ligação dupla ($\text{RCY} = \text{CH}_2$) e outro de duas ligações duplas $\text{R}'(\text{CY}' = \text{CH}_2)_2$ iniciada por $\text{R}''\text{R}''$.

Grupo	Descrição	Estrutura química
A_1	Radical do monômero 1	$-\text{CH}_2 - \text{RYC}^\bullet$
A_2	Radical do monômero 2	$-\text{CH}_2 - \text{Y}'\text{C}^\bullet$ $\text{CH}_2 = \text{Y}'\text{C} - \text{R}'$
A_3	Radical interno	$-\text{Y}'\text{C} - \text{CH}_2 -$ $\text{R}' - \text{Y}'\text{C}^\bullet$ $\text{CH}_2 -$
A_4	Ligação dupla interna	$-\text{CH}_2 - \text{Y}'\text{C} -$ $\text{CH}_2 = \text{Y}'\text{C} - \text{R}'$
B_1	Monômero 1	$\text{RCY} = \text{CH}_2$
B_2	Monômero 2	$\text{CH}_2 = \text{CY}' - \text{R}' - \text{CY}' = \text{CH}_2$
B_3	Iniciador	$\text{R}''\text{R}''$
B_4	Radical primário	$\text{R}''' \text{ ou } \text{T}^\bullet$
B_5	Agente de transferência	T
X_1	Unidade de monômero 1 polimerizada	$-\text{CH}_2 - \text{RYC} -$
X_2	Unidade de monômero 2 polimerizada	$-\text{CH}_2 - \text{Y}'\text{C} -$ $-\text{R}'$
X_3	Ponto de ramificação tetrafuncional	$-\text{Y}'\text{C} - \text{CH}_2 -$ R' $-\text{Y}'\text{C} - \text{CH}_2 -$
X_4	Fragmento de iniciador	$\text{R}'' -$
X_5	Ligação dupla terminal	$-\text{CH} = \text{RYC}$ ou $-\text{CH} = \text{Y}'\text{C}$ $-\text{R}'$
X_6	Grupo terminal saturado	$-\text{CH}_2 - \text{RYCH}$ ou $-\text{CH}_2 - \text{Y}'\text{CH}$ ou $-\text{R}'$ $-\text{CH}_2 - \text{RYCY}''$ ou $-\text{CH}_2 - \text{Y}'\text{CY}''$ $-\text{R}'$
X_7	Unidade cabeça-cabeça	$-\text{CH}_2 - \text{RYC} -$ ou $-\text{CH}_2 - \text{Y}'\text{C} -$ $-\text{R}'$

Tabela 5.4.3 Esquema cinético considerado da copolimerização radicalar de um monômero com uma ligação dupla ($\text{RCY} = \text{CH}_2$) e outro de duas ligações duplas $\text{R}'(\text{CY}' = \text{CH}_2)_2$ iniciada por $\text{R}''\text{R}''$.

Nome da reação	Equação química	Coefficientes estequiométricos transformados
Decomposição do iniciador	$\text{B}_3 \xrightarrow{k_{\text{B}_3}^* = k_d} 2f\text{B}_4$	
Iniciação do monômero 1	$\text{B}_1 + \text{B}_4 \xrightarrow{k_{\text{BB}_{14}} = k_{i1}} \text{A}_1 + \text{X}_1 + \text{X}_4 + \text{V}_{\text{BB}_{14}}$	$\bar{V}_{\text{BB}_{14}} = \alpha_1 \xi_1$ $\bar{V}_{\text{BB}_{41}} = \xi_4 \phi_{\text{BB}_{14}}$
Iniciação do monômero 2	$\text{B}_2 + \text{B}_4 \xrightarrow{k_{\text{BB}_{24}} = k_{i2}} \text{A}_2 + \text{X}_2 + \text{X}_4 + \text{V}_{\text{BB}_{24}}$	$\bar{V}_{\text{BB}_{24}} = \alpha_2 \xi_2$ $\bar{V}_{\text{BB}_{42}} = \xi_4 \phi_{\text{BB}_{24}}$
Iniciação da ligação dupla interna	$\text{A}_4 + \text{B}_4 \xrightarrow{k_{\text{AB}_{44}} = k_{i2}^*} \text{A}_3 + \text{X}_4 + \text{V}_{\text{AB}_{44}}$	$\bar{V}_{\text{AB}_{44}} = \alpha_3 / \alpha_4$ $\bar{V}_{\text{BA}_{44}} = \xi_4 \phi_{\text{AB}_{44}}$
Propagação do monômero 1	$\text{A}_1 + \text{B}_1 \xrightarrow{k_{\text{AB}_{11}} = k_{p11}} \text{A}_1 + \text{X}_1 + \text{V}_{\text{AB}_{11}}$	$\bar{V}_{\text{AB}_{11}} = 1/\alpha_1$ $\bar{V}_{\text{BA}_{11}} = \alpha_1 \xi_1 \phi_{\text{AB}_{11}}$
Propagação cruzada de radical 1 com monômero 2	$\text{A}_1 + \text{B}_2 \xrightarrow{k_{\text{AB}_{12}} = k_{p12}} \text{A}_2 + \text{X}_2 + \text{V}_{\text{AB}_{12}}$	$\bar{V}_{\text{AB}_{12}} = 1/\alpha_1$ $\bar{V}_{\text{BA}_{21}} = \alpha_2 \xi_2 \phi_{\text{AB}_{12}}$
Propagação de radical 1 com ligação dupla interna	$\text{A}_1 + \text{A}_4 \xrightarrow{k_{\text{AA}_{14}} = k_{p12}^*} \text{A}_3 + \text{X}_3 + \text{V}_{\text{AA}_{14}}$	$\bar{V}_{\text{AA}_{14}} = 1/\alpha_1$ $\bar{V}_{\text{AA}_{41}} = \frac{\alpha_3 \xi_3 \phi_{\text{AA}_{14}}}{\alpha_4}$
Propagação cruzada de radical 2 com monômero 1	$\text{A}_2 + \text{B}_1 \xrightarrow{k_{\text{AB}_{21}} = k_{p21}} \text{A}_1 + \text{A}_4 + \text{X}_1 + \text{V}_{\text{AB}_{21}}$	$\bar{V}_{\text{AB}_{21}} = \alpha_4 / \alpha_2$ $\bar{V}_{\text{BA}_{12}} = \alpha_1 \xi_1 \phi_{\text{AB}_{12}}$
Propagação do monômero 2	$\text{A}_2 + \text{B}_2 \xrightarrow{k_{\text{AB}_{22}} = k_{p22}} \text{A}_2 + \text{A}_4 + \text{X}_2 + \text{V}_{\text{AB}_{22}}$	$\bar{V}_{\text{AB}_{22}} = \alpha_4 / \alpha_2$ $\bar{V}_{\text{BA}_{22}} = \alpha_2 \xi_2 \phi_{\text{AB}_{22}}$
Propagação de radical 2 com ligação dupla interna	$\text{A}_2 + \text{A}_4 \xrightarrow{k_{\text{AA}_{24}} = k_{p22}^*} \text{A}_3 + \text{A}_4 + \text{X}_3 + \text{V}_{\text{AA}_{24}}$	$\bar{V}_{\text{AA}_{24}} = \alpha_4 / \alpha_2$ $\bar{V}_{\text{AA}_{42}} = \frac{\alpha_3 \xi_3 \phi_{\text{AA}_{24}}}{\alpha_4}$
Propagação de radical interno com monômero 1	$\text{A}_3 + \text{B}_1 \xrightarrow{k_{\text{AB}_{31}} = k_{pi1}} \text{A}_1 + \text{X}_1 + \text{V}_{\text{AB}_{31}}$	$\bar{V}_{\text{AB}_{31}} = 1/\alpha_3$ $\bar{V}_{\text{BA}_{13}} = \alpha_1 \xi_1 \phi_{\text{AB}_{31}}$

Tabela 5.4.3 (Continuação)

Propagação de radical interno com monómero 2	$A_3 + B_2 \xrightarrow{k_{AB_{32}}=k_{pi2}} A_2 + X_2 + V_{AB_{32}}$	$\bar{V}_{AB_{32}} = 1/\alpha_3$ $\bar{V}_{BA_{23}} = \alpha_2 \xi_2 \varphi_{AB_{32}}$
Propagação de radical interno com ligação dupla interna	$A_3 + A_4 \xrightarrow{k_{AA_{34}}=k_{pii}^*} A_3 + X_3 + V_{AA_{34}}$	$\bar{V}_{AA_{34}} = 1/\alpha_3$ $\bar{V}_{AA_{43}} = \frac{\alpha_3 \xi_3 \varphi_{AA_{34}}}{\alpha_4}$
Terminação de radicais livres por dismutação	$A_i + A_j \xrightarrow{k_{AA_{ij}}^*=k_{idij}} X_5 + X_6$ $(i, j \leq 3)$	$\bar{V}_{AA_{ij}}^* = \xi_5/\alpha_i$ $\bar{V}_{AA_{ji}}^* = \xi_6/\alpha_j$
Terminação de radicais livres por combinação	$A_i + A_j \xrightarrow{k_{AA_{ij}}=k_{icij}} 2X_7 + V_{AA_{ij}}$ $(i, j \leq 3)$	$\bar{V}_{AA_{ij}} = \xi_7/\alpha_i$ $\bar{V}_{AA_{ji}} = \xi_7 \varphi_{AA_{ij}}/\alpha_j$
Transferência de cadeia entre radical livre e agente de transferência	$A_i + B_5 \xrightarrow{k_{AB_{i5}}^*=k_T} X_6 + B_2$ $(i \leq 3)$	$\bar{V}_{AB_{i5}}^* = 1/\alpha_i$

5.4.3 Comparação entre o modelo pseudo-cinético e o modelo estequiométrico na simulação da copolimerização radicalar de monómeros polivinílicos.

A teoria estatística clássica desenvolvida inicialmente por Flory e Stockmayer e a teoria dos processos em cascata de Gordon podem ser aplicadas com sucesso a uma grande parte das policondensações não lineares com formação de gel. No entanto quando estas teorias são aplicadas às poliadições verificam-se desvios significativos entre as previsões destes métodos e as observações experimentais. Durante muitos anos não foi encontrada uma explicação válida para o facto do ponto de gel previsto pela teoria dos processos ramificados ser muito inferior ao medido experimentalmente.

Estes factos foram antecipados no capítulo anterior desta tese (poliadições iónicas não lineares) em que foram comparadas as previsões da teoria clássica com as do método estequiométrico para a poliadição iónica de um sistema como por exemplo estireno/p-divinilbenzeno. Ficou claro dessas comparações a discrepância existente entre a teoria clássica e o método estequiométrico. O ponto de gelificação previsto pela teoria clássica é muito inferior ao do método estequiométrico.

Os modelos matemáticos existentes para a descrição das polimerizações não lineares são geralmente classificados em duas categorias (ver por exemplo Tobita e Hamielec, 1989). A

primeira baseia-se na teoria clássica do modelo em árvore de Flory-Stockmayer e engloba a teoria das cascatas de Gordon e as probabilidades condicionadas do modelo de Macosco-Miller. O outro tipo de modelos baseia-se na teoria da percolação e por enquanto é capaz de descrever o fenómeno de gelificação de um ponto de vista meramente qualitativo. As dificuldades associadas aos modelos de percolação foram ainda recentemente comprovadas por Chiu e Lee (1995a e 1995b) que realizaram um trabalho na homopolimerização do EGDMA. Apesar de neste tipo de modelos estarem implícitos os fenómenos relacionados com limitações no tamanho das moléculas (diminuição da difusão, etc), não é tido em conta que a polimerização ocorre em meio contínuo e portanto os tamanhos dos monómeros e iniciadores não são representados correctamente.

Um modelo realista para a descrição da gelificação nas polimerizações radiculares deve ter em conta que a ramificação ocorre por reacções de radicais livres de baixa concentração e cujos tempos de vida são muito curtos. Ou seja tratam-se de fenómenos controlados cineticamente. O modelo pseudo-cinético foi proposto com o objectivo de contornar estas dificuldades e baseia-se na definição das chamadas constantes pseudo-cinéticas. O método foi introduzido inicialmente por Hamielec e MacGregor (1983) e aplicado ao estudo da ramificação das polimerizações radiculares por exemplo em Li *et al.* (1989b) e Tobita e Hamielec (1989). Este método procurava responder a um problema que foi reconhecido não estar na altura resolvido: a existência de uma teoria que preveja correctamente a gelificação nas poliadições não lineares. Nesta secção é feita a comparação das previsões do método pseudo-cinético com as do método estequiométrico na copolimerização radicalar de monómeros polivinílicos. O sistema metacrilato de metilo/dimetacrilato de etilenoglicol será analisado em detalhe e os dados experimentais obtidos para este sistema por Li *et al.* (1989a) serão comparados com as previsões dos dois modelos. Com o tratamento aqui apresentado procura-se demonstrar, que o método estequiométrico é relativamente ao método pseudo-cinético, uma forma mais rigorosa de previsão da gelificação nas poliadições radiculares de monómeros polivinílicos.

Consideremos a copolimerização radicalar de dois monómeros, em reactor fechado sem variação de volume. A evolução da copolimerização pode ser descrita recorrendo aos balanços materiais aos dois monómeros:

$$\frac{dM_1}{dt} = -(k_{p11}M_1^*M_1 + k_{p21}M_2^*M_1) \quad (5.4.1)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -(k_{p12}M_1^*M_2 + k_{p22}M_2^*M_2) \quad (5.4.2)$$

M_i e M_i^* representam as concentrações de monómero e radicais desse monómero, respectivamente. Nas constantes cinéticas, o primeiro índice refere-se ao tipo de radical e o segundo ao monómero. O balanço ao iniciador é como usual expresso por:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (5.4.3)$$

A concentração de radicais livres no estado pseudo-estacionário é dada por:

$$\frac{dM_1^*}{dt} = k_{p21} M_2^* M_1 - k_{p12} M_1^* M_2 = 0 \quad (5.4.4)$$

$$\frac{dM_2^*}{dt} = k_{p12} M_1^* M_2 - k_{p21} M_2^* M_1 = 0 \quad (5.4.5)$$

Uma das duas equações algébricas anteriores (já que são dependentes), em conjunto com o balanço global de radicais (5.4.6) permite calcular a concentração de cada espécie de radicais livres, como representado pelas equações (5.4.7) e (5.4.8):

$$M_1^* + M_2^* = R = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}} \quad (5.4.6)$$

$$M_1^* = \frac{k_{p21} M_1 R}{k_{p21} M_1 + k_{p12} M_2} \quad (5.4.7)$$

$$M_2^* = \frac{k_{p12} M_2 R}{k_{p21} M_1 + k_{p12} M_2} \quad (5.4.8)$$

Das equações (5.4.7) e (5.4.8) resulta que as fracções em número de cada tipo de radicais são:

$$\phi_1^* = \frac{M_1^*}{M_1^* + M_2^*} = \frac{k_{p21} f_1}{k_{p21} f_1 + k_{p12} f_2} \quad (5.4.9)$$

$$\phi_2^* = \frac{M_2^*}{M_1^* + M_2^*} = \frac{k_{p12} f_2}{k_{p21} f_1 + k_{p12} f_2} \quad (5.4.10)$$

em que f_1 e f_2 representam as fracções molares de cada um dos monómeros.

Da soma da equação (5.4.1) com (5.4.2) resulta que a velocidade global de consumo de monómero é:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d(M_1 + M_2)}{dt} = - \left[(k_{p11}\phi_1^\bullet + k_{p21}\phi_2^\bullet) \frac{M_1}{M_1 + M_2} + (k_{p12}\phi_1^\bullet + k_{p22}\phi_2^\bullet) \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right] MR \quad (5.4.11)$$

ou seja:

$$\frac{dM}{dt} = -k_p MR \quad (5.4.12)$$

com:

$$k_p = (k_{p11}f_1 + k_{p12}f_2)\phi_1^\bullet + (k_{p21}f_1 + k_{p22}f_2)\phi_2^\bullet \quad (5.4.13)$$

A equação (5.4.12) significa que a velocidade global de consumo de monómero de uma copolimerização pode ser descrita como uma homopolimerização desde que a constante de propagação seja definida por (5.4.13). Ou seja, é necessário definir uma pseudo-constante de propagação.

Os processos de transferência ao monómero, solvente, iniciador ou agente de transferência podem ser também tratados numa copolimerização como se trata-se de uma homopolimerização. Considerando a hipótese das cadeias longas (todo o monómero é consumido pela etapa de propagação), então as pseudo-constantes cinéticas destes processos podem ser expressas em termos das mesmas fracções de radicais e monómeros definidas anteriormente. Para a transferência ao monómero ou a um agente, as pseudo-constantes cinéticas são:

$$k_M = (k_{M11}f_1 + k_{M12}f_2)\phi_1^\bullet + (k_{M21}f_1 + k_{M22}f_2)\phi_2^\bullet \quad (5.4.14)$$

$$k_T = k_{T1}\phi_1^\bullet + k_{T2}\phi_2^\bullet \quad (5.4.15)$$

As constantes pseudo-cinéticas definidas pelas equações anteriores podem ser interpretadas como um valor médio de todos os mecanismos individuais que participam processo. Por exemplo, a constante pseudo-cinética de transferência ao monómero é obtida contabilizando todas as combinações individuais possíveis de transferência. As fracções de radicais e monómero funcionam como probabilidades.

Se nas reacções de terminação forem também conhecidas as constantes de terminação que envolvem individualmente os diferentes tipos de radicais, podem também definir-se as pseudo-constantes cinéticas de terminação por combinação e dismutação através de:

$$k_{id} = k_{id11}\phi_1^{\bullet 2} + 2k_{id12}\phi_1^{\bullet}\phi_2^{\bullet} + k_{id22}\phi_2^{\bullet 2} \quad (5.4.16)$$

$$k_{ic} = k_{ic11}\phi_1^{\bullet 2} + 2k_{ic12}\phi_1^{\bullet}\phi_2^{\bullet} + k_{ic22}\phi_2^{\bullet 2} \quad (5.4.17)$$

Note-se que nestas reacções estão envolvidos apenas radicais. Para além disso :
 $k_{id12} = k_{id21}$ e $k_{ic12} = k_{ic21}$.

Os processos de transferência ao polímero e propagação das ligações duplas internas envolvem não só radicais livres como também o próprio copolímero. Por isso, na definição das constantes pseudo-cinéticas destes processos, para além das fracções de radicais é necessário conhecer as fracções dos monómeros no copolímero (e não monómero livre). No caso da transferência ao polímero, as fracções individuais de sítios de transferência no polímero é dada pelas fracções de cada monómero no copolímero, e portanto:

$$k_{irp} = (k_{irp11}F_1 + k_{irp12}F_2)\phi_1^{\bullet} + (k_{irp21}F_1 + k_{irp22}F_2)\phi_2^{\bullet} \quad (5.4.18)$$

Em que F_1 e F_2 representam as fracções molares dos monómeros no copolímero.

Neste contexto, a propagação das ligações duplas internas pode acontecer com um dos dois tipos de radicais mas a sua existência no copolímero deve-se apenas ao monómero divinílico e portanto:

$$k_p^* = k_{p12}\phi_1^{\bullet}F_2 + k_{p22}\phi_2^{\bullet}F_2 \quad (5.4.19)$$

O uso das constantes pseudo-cinéticas anteriormente escritas permite estabelecer as equações de balanço para os momentos de uma copolimerização, como se tratasse de uma homopolimerização:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} = \left(\theta + \frac{\delta_{id} + \delta_{ic}/2}{L} - \frac{k_p^*\lambda_1}{k_p M} \right) k_p MR \quad (5.4.20)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} = k_p MR \quad (5.4.21)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} = \left[\frac{(1 + k_p^*\lambda_2/k_p M)^2 (2\theta + (2\delta_{id} + 3\delta_{ic})/L + 2k_{irp}\lambda_1/k_p M)}{(\theta + 1/L + k_{irp}\lambda_1/k_p M)^2} \right] k_p MR \quad (5.4.22)$$

Nestas expressões, os símbolos θ , δ_{id} , δ_{ic} e L têm o significado usual adoptado neste trabalho. Na ausência de propagação da ligação dupla interna e transferência ao polímero, estas

equações reduzem-se (com a habitual aproximação $p \approx 1$) ao caso linear anteriormente descrito pelas equações (5.1.30) a (5.1.32).

A equação de balanço ao agente de transferência é simplesmente:

$$\frac{1}{V} \frac{d(VT)}{dt} = -k_T TR \quad (5.4.23)$$

Um ponto de ramificação tetrafuncional é formado sempre que uma ligação dupla interna do copolímero propague com um radical livre. Se B_{N4} representar o número médio de pontos de ramificação tetrafuncionais por molécula de copolímero, a concentração total desses pontos é $\lambda_0 B_{N4}$. A equação de balanço à concentração de pontos de ramificação pode então descrever-se por:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0 B_{N4})}{dt} = k_p^* \lambda_1 R \quad (5.4.24)$$

As equações apresentadas para os momentos estão escritas de modo a ter em conta a variação de volume de reacção ao longo da polimerização (não desprezável no sistema experimental a analisar), sendo essa variação descrita por:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \varepsilon \frac{k_p MR}{M_0} \quad (5.4.25)$$

Entrando em conta com a conversão global de monómero, a equação anterior pode ser escrita da seguinte forma:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon \hat{X}) \quad (5.4.26)$$

A composição instantânea do copolímero pode ser calculada recorrendo à equação de Meyer-Lowry, que na forma diferencial se pode escrever por:

$$\frac{d(MV)}{MV} = \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad (5.4.27)$$

tendo em conta que:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (5.4.28)$$

a equação (5.4.27) pode ser integrada, resultando:

$$\frac{r_2}{1-r_2} \log\left(\frac{f_1}{f_{10}}\right) + \frac{r_1}{1-r_1} \log\left(\frac{f_2}{f_{20}}\right) + \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \log\left(\frac{f_{10} - \frac{1-r_2}{2-r_1+r_2}}{f_1 - \frac{1-r_2}{2-r_1+r_2}}\right) = \log(1-\hat{X}) \quad (5.4.29)$$

em que r_1 e r_2 representam como habitualmente as razões de reactividade:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad (5.4.30)$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad (5.4.31)$$

As equações dos momentos em conjunto com o cálculo da composição instantânea do copolímero permite simular a copolimerização de um monómero monovinílico com outro divinílico pelo método pseudo-cinético. Para isso, foi escrito um programa de computador em que as equações dos momentos são integradas em conjunto com a resolução numérica da equação de Meyer-Lowry na forma (5.4.29).

A comparação entre as previsões do método pseudo-cinético e método estequiométrico para o sistema metacrilato de metilo/dimetacrilato etilenoglicol será feita usando os mesmos parâmetros cinéticos considerados por Li *et al.*. Segue-se uma breve descrição da forma como esses parâmetros foram obtidos.

As razões de reactividade r_1 e r_2 foram determinadas por Li *et al.* (1989a) a partir dos dados experimentais obtidos na copolimerização a 70 °C em reactor fechado de MMA com EGDMA em três concentrações iniciais diferentes (ampolas de 2 gramas com fracções mássicas de EGDMA de 25, 50 e 75% e 0.3% de AIBN). A medição da composição relativa dos monómeros livres (por cromatografia gasosa) a diferentes valores de conversão total de monómero (por gravimetria), em conjunto com a equação de Meyer-Lowry permitiu otimizar os valores de r_1 e r_2 , tendo sido obtida a estimativa $r_1 = 0.67 \pm 0.07$ e $r_2 = 1.49 \pm 0.21$.

A copolimerização em massa do sistema MMA/EGDMA apresenta um pronunciado efeito de autoaceleração. No trabalho de Li *et al.* foi feita a medição da conversão global de monómero em função do tempo de reacção para copolimerizações com diferentes níveis de EGDMA ou agente de transferência de cadeia, CBr_4 . A formulação do efeito de autoaceleração foi feito por Li *et al.* recorrendo ao método pseudo-cinético e a uma forma empírica para a variação da constante de terminação com a conversão de monómero. Na realidade, se a equação (5.4.12) for integrada em função da conversão de monómero, resulta que:

$$k_p R = -\log(1 - \hat{X})/t \quad (5.4.32)$$

Nesta expressão está implícito que a pseudo-constante de propagação k_p seja realmente uma constante. Este pressuposto é assumido por Li *et al.* dado que na gama de conversões de 0 a 80%, a variação em k_p (ver equação 5.4.13) devido à alteração da composição do copolímero é inferior a 6%. Desta forma, os autores puderam atribuir o aumento verificado em $k_p R$, calculado a partir dos valores experimentais por (5.4.32), exclusivamente ao aumento na concentração de radicais R (diminuição da constante de terminação).

Da aplicação do estado pseudo-estacionário para a concentração de radicais (ver equação (5.4.6)) resulta que em dois momentos diferentes:

$$\frac{R}{R_0} = \sqrt{\frac{fk_{t0}}{f_0 I_0 k_t}} \quad (5.4.33)$$

Foi também considerado por Li *et al.* que a concentração de iniciador permanece constante ao longo da polimerização ($I \approx I_0$ dado o longo tempo de meia vida do AIBN) e que a queda da eficiência de iniciação na gama de conversões 0-80% deve ser praticamente desprezável. Desta forma, a equação (5.4.33) constitui uma forma de descrição experimental para a diminuição da constante de terminação (devido a controlo difusional) com a conversão de monómero. Os dados experimentais da curva conversão/tempo foram assim ajustados por Li *et al.* (1989b) ao modelo empírico:

$$k_t/k_{t0} = \exp\left[-(C_1 \hat{X} + C_2 \hat{X}^2 + C_3 \hat{X}^3)\right] \quad (5.4.34)$$

Os parâmetros de ajuste C_1 , C_2 e C_3 determinados por estes autores dependem da concentração de agente de transferência mas não variam muito com a concentração de EGDMA. Na tabela 5.4.5 são apresentados os valores desses parâmetros, determinados por Li *et al.* (1989b).

Tabela 5.4.5 Parâmetros de ajuste para a constante de terminação (equação (5.4.34)) na copolimerização de MMA/EGDMA apresentados por Li *et al.* (1989b).

Percentagem mássica de agente de transferência	C_1	C_2	C_3
0.0	3.27	-9.67	56.0
1.0	4.45	-11.21	33.09
2.0	4.79	-2.76	8.41
4.0	9.86	-27.6	37.39

Para conversões superiores a 80%, as etapas de propagação passam também a ser controladas por fenómenos difusionais e verifica-se uma diminuição significativa da eficiência de iniciação. A descrição empírica apresentada deixa também de ter validade.

O valor das constantes cinéticas de homopropagação do MMA e EGDMA foram também medidos por Li *et al.*, sendo apresentados os valores $k_{p11} = 2.77 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $k_{p22} = 2.04 k_{p11}$. O valor das constantes de propagação cruzadas seguem das razões de reactividade r_1 e r_2 .

O valor das constantes cinéticas de propagação das ligações duplas internas k_{p12}^* e k_{p22}^* foram determinados por Li *et al.* recorrendo aos valores da conversão de gelificação medidos experimentalmente para diferentes níveis de EGDMA. Para baixa concentração de EGDMA a equação que define a pseudo-constante cinética de propagação das ligações duplas internas (equação (5.4.19)) pode simplificar-se em $k_p^* \approx k_{p12}^* F_2$ já que a concentração de radicais do monómero divinílico é praticamente nula. O cálculo da composição do copolímero no ponto de gelificação (equação de Meyer-Lowry) em conjunto com a estimativa do método pseudo-cinético para k_p^* permitiu aos autores obter a estimativa $k_{p12}^* = 1.39 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. O valor de k_{p22}^* foi determinado considerando a relação $k_{p12}^*/k_{p22}^* = k_{p12}/k_{p22}$.

Uma análise análoga permitiu determinar a constante cinética para a reacção com o agente de transferência, $k_{T1} = 0.68 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

O conjunto de parâmetros cinéticos necessários à simulação da copolimerização MMA/EGDMA foi completado por Li *et al.* tomando valores da bibliografia para a homopolimerização do MMA. O valor da constante de terminação inicial considerado foi $(k_{t11})_0 = 1.24 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, sendo para a fracção de terminação por dismutação: $k_{td11}/(k_{td11} + k_{tc11}) = 0.49$. Os dados tomados relativos à decomposição do AIBN a 70 C foram $k_d = 2.057 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $f = 0.59$.

O método estequiométrico é mais detalhado do que o método pseudo-cinético na descrição da copolimerização do sistema MMA/EGDMA. Por isso, na simulação deste sistema pelo método estequiométrico é necessário conhecer parâmetros cinéticos não individualizados pelo método pseudo-cinético. Na tabela 5.4.6 estão representados os parâmetros cinéticos considerados nas simulações feitas pelo método estequiométrico.

Nas etapas de iniciação das ligações duplas, consideraram-se os mesmos valores das correspondentes etapas de propagação, ou seja, iniciação dependente do tipo de ligação (já que o radical iniciador é o mesmo).

Os valores das constantes de propagação seguem directamente dos parâmetros apresentados anteriormente.

Na propagação dos radicais internos, foram considerados os valores das constantes cinéticas das correspondentes etapas de propagação do radical do monómero divinílico.

As reacções de terminação e transferência a agente foram consideradas independentes do tipo de radical que envolvem.

Tabela 5.4.6 Constantes cinéticas consideradas na simulação pelo método estequiométrico da copolimerização do metacrilato de metilo com dimetacrilato etilenoglicol, a 70 C.

Reacção química	Valor da constante cinética ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$)
Iniciação do monómero 1	$k_{i1} = k_{p11} = 2.77 \times 10^4$
Iniciação do monómero 2	$k_{i2} = 2.04 \times k_{i1} = 5.65 \times 10^4$
Iniciação da ligação dupla interna	$k_{i2}^* = k_{p22}^* = 1.90 \times 10^4$
Propagação do monómero 1	$k_{p11} = 2.77 \times 10^4$
Propagação cruzada de radical 1 com monómero 2	$k_{p12} = k_{p11}/r_1 = 4.13 \times 10^4$
Propagação de radical 1 com ligação dupla interna	$k_{p12}^* = 1.39 \times 10^4$
Propagação cruzada de radical 2 com monómero 1	$k_{p21} = k_{p22}/r_2 = 3.79 \times 10^4$
Propagação do monómero 2	$k_{p22} = 2.04 \times k_{p11} = 5.65 \times 10^4$
Propagação de radical 2 com ligação dupla interna	$k_{p22}^* = k_{p12}^* k_{p22}/k_{p12} = 1.90 \times 10^4$
Propagação de radical interno com monómero 1	$k_{pi1} = k_{p21} = 3.79 \times 10^4$
Propagação de radical interno com monómero 2	$k_{pi2} = k_{p22} = 5.65 \times 10^4$
Propagação de radical interno com ligação dupla interna	$k_{pii}^* = k_{p22}^* = 1.90 \times 10^4$
Terminação de radicais livres por dismutação	$k_{tdij} = 0.49k_t = 6.08 \times 10^8 \exp\left[-(C_1\hat{X} + C_2\hat{X}^2 + C_3\hat{X}^3)\right]$
Terminação de radicais livres por combinação	$k_{tcij} = 0.51k_t = 6.32 \times 10^8 \exp\left[-(C_1\hat{X} + C_2\hat{X}^2 + C_3\hat{X}^3)\right]$
Transferência de cadeia entre radical livre e agente	$k_T = 0.68 \times 10^4$

Como foi já referido, na copolimerização em massa do MMA com EGDMA não pode ser ignorada a variação do volume de reacção ao longo da polimerização. Este facto foi tido em conta nas simulações realizadas tendo para isso sido considerado o factor de contracção do

MMA a 70 °C $\epsilon = -0.25872$ tendo a massa específica do monómero valor de $\rho_{MMA} = 0.8895 \text{ g/cm}^3$.

Na figura 5.4.19 está representada a simulação pelo método estequiométrico da copolimerização em massa e 70 °C do MMA com EGDMA, iniciada por AIBN. O sistema é constituído inicialmente por uma mistura com fracções mássicas de 0.3% para o EGDMA e também 0.3% de AIBN. A curva conversão-tempo apresenta um nítido efeito de autoaceleração, quantificado de acordo com a forma empírica adoptada para a variação da constante de terminação com a conversão global de monómero (equação (5.4.34)). Esta descrição não é no entanto válida em toda a gama de conversões, ficando a análise restrita até cerca de 80% de conversão. A previsão da gelificação do sistema corresponde ao ponto em que os momentos de segunda ordem, e logo o grau de polimerização médio em peso, se tornam infinitos. Neste caso, isso ocorre para um tempo de reacção de cerca de 47 minutos ao qual corresponde uma conversão global de monómero próxima de 0.25. Como adiante ficará claro, estas previsões estão em excelente acordo com as observações experimentais de Li *et al.*.

Na figura 5.4.20 está representada uma previsão análoga do método estequiométrico mas agora na presença de agente de transferência de cadeia, CBr_4 . As fracções mássicas iniciais de EGDMA e AIBN continuam a ser de 0.3% tendo sido adicionado CBr_4 em fracção mássica de 1.0%. Como era de esperar, a adição de um agente de transferência resulta num atraso da conversão de gelificação porque a reticulação do polímero é demorada devido à diminuição do comprimento das cadeias macromoleculares por acção desse agente. Neste caso, o grau de polimerização médio em peso torna-se infinito para um tempo de cerca de 79 minutos ao qual corresponde uma conversão próxima de 0.5.

Quando se fez variar a composição do sistema, para além da conversão de gelificação, a própria velocidade de polimerização sofreu uma diminuição. Este facto, só pode ser descrito de forma empírica como foi feito através da variação dos coeficientes de ajuste para a constante de terminação (equação (5.4.34) e tabela 5.4.5). Por esta razão, a variável independente que deve ser usada na análise de reticulação do polímero é a conversão e não o tempo de reacção.

Na figura 5.4.21 está representada a previsão dos graus de polimerização médios em número e peso para um sistema inicialmente com 0.1% de EGDMA e 0.3% de AIBN. As previsões do método pseudo-cinético e método estequiométrico para o grau de polimerização médio em número não apresentam diferença significativa. No entanto, para o grau de polimerização médio em peso os dois métodos apresentam previsões distintas, nomeadamente próximo do ponto de gelificação. Desta forma, os dois métodos apresentam previsões diferentes para a conversão de gelificação deste sistema. O método pseudo-cinético prevê uma

conversão de gelificação próxima de 0.41 enquanto o método estequiométrico a conversão crítica é cerca de 0.43.

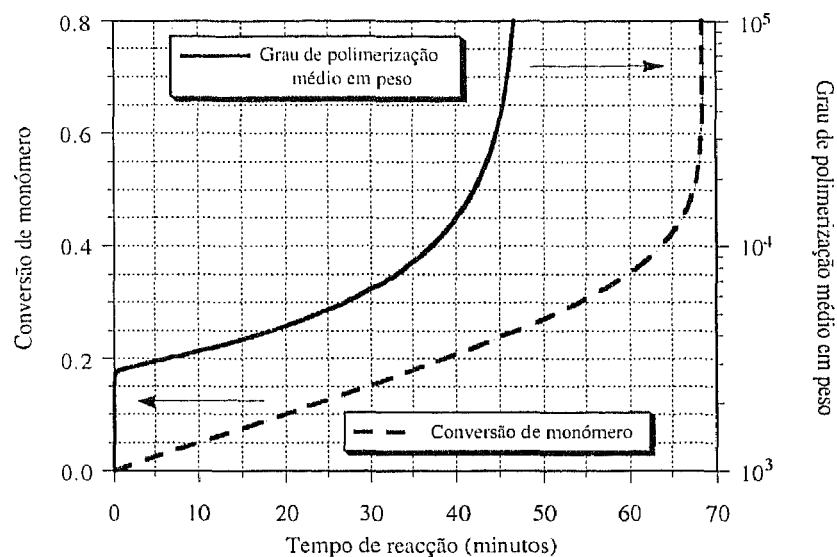


Figura 5.4.19 Simulação pelo método estequiométrico da copolimerização em massa (70 C) do MMA com EGDMA iniciada por AIBN. Fracções mássicas iniciais: 0.3% de EGDMA e 0.3% de AIBN. Ausência de agente de transferência de cadeia.

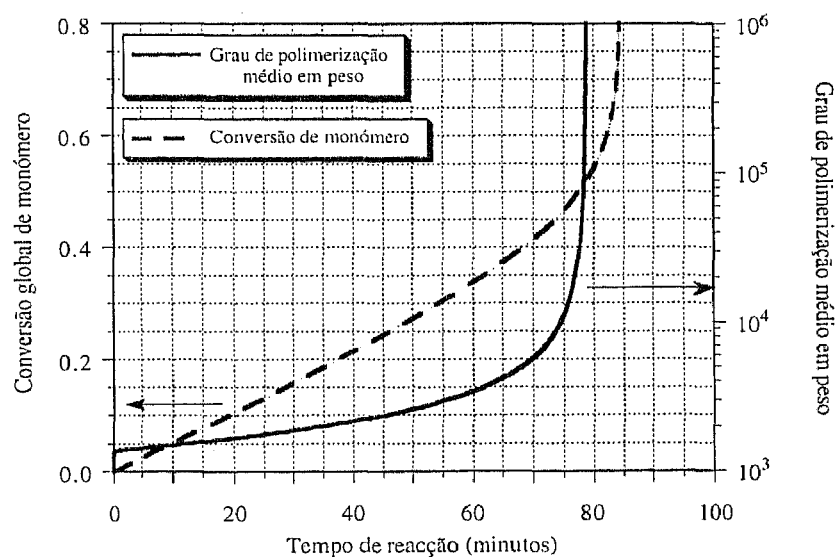


Figura 5.4.20 Simulação pelo método estequiométrico da copolimerização em massa (70 C) do MMA com EGDMA iniciada por AIBN. Fracções mássicas iniciais: 0.3% de EGDMA, 0.3% de AIBN e 1.0% de CBr₄.

Na figura 5.4.22 estão representadas as previsões do método pseudo-cinético e método estequiométrico para o momento (global) de segunda ordem na copolimerização de MMA com diferentes níveis de EGDMA iniciada por AIBN sempre com fracção mássica de 0.3%. Como era de esperar, quando se aumenta a concentração inicial de EGDMA, o ponto de gelificação do sistema ocorre a conversões sucessivamente mais baixas. A diferença na previsão dos dois métodos vai também diminuindo à medida que se aumenta a fracção mássica de EGDMA, ou seja, diminui a conversão de gelificação. Na figura 5.4.23 é feita a mesma análise em termos do grau de polimerização médio em peso.

Como foi descrito anteriormente, à formulação do método pseudo-cinético estão inerentes diversas aproximações matemáticas. Na sua dedução, são consideradas algumas das habituais aproximações do tratamento clássico: estado pseudo-estacionário para concentração de radicais, hipótese das cadeias longas (todo o monómero consumido pela etapa de propagação), ou ainda $p = 1/(1 + 1/L + \theta) \approx 1$. No entanto, a particularidade deste método é a definição das constantes pseudo-cinéticas e consequente passagem directa de uma copolimerização a homopolimerização.

Nas figuras 5.4.24 e 5.4.25 estão representadas as variações da composição da mistura de monómeros livres e do copolímero durante a copolimerização do MMA com EGDMA. Para baixas concentrações de EGDMA (fracção mássica inferior a 5%) a variação das composições ao longo da copolimerização é pequena e portanto também não devem variar substancialmente as constantes pseudo-cinéticas. Para concentrações elevadas de EGDMA a variação de composição do sistema é mais significativa o que se reflecte numa maior variação das constantes pseudo-cinéticas.

O facto de os momentos de ordem inferior a dois não apresentarem diferença significativa quando previstos pelo método pseudo-cinético ou método estequiométrico não é de estranhar porque se tratam de concentrações de espécies químicas e os balanços do método pseudo-cinético (à parte a pequena variação nas constantes pseudo-cinéticas) são essencialmente legítimos. Para os momentos de segunda ordem (ou maior) as aproximações do método pseudo-cinético podem revelar-se decisivas, particularmente para um sistema em que se verifique uma efectiva variação de composição ao longo da reacção. Na copolimerização do MMA com EGDMA a variação de composição é maior para elevados níveis de EGDMA, mas neste caso, a gelificação do sistema ocorre a conversões demasiado baixas para que tenha efeito o carácter aproximado do método pseudo-cinético. Por esta razão, as diferenças efectivas entre o método estequiométrico e pseudo-cinético são observadas (ver figura 5.4.22 ou 5.4.23) nas composições do sistema com maior conversão de gelificação.

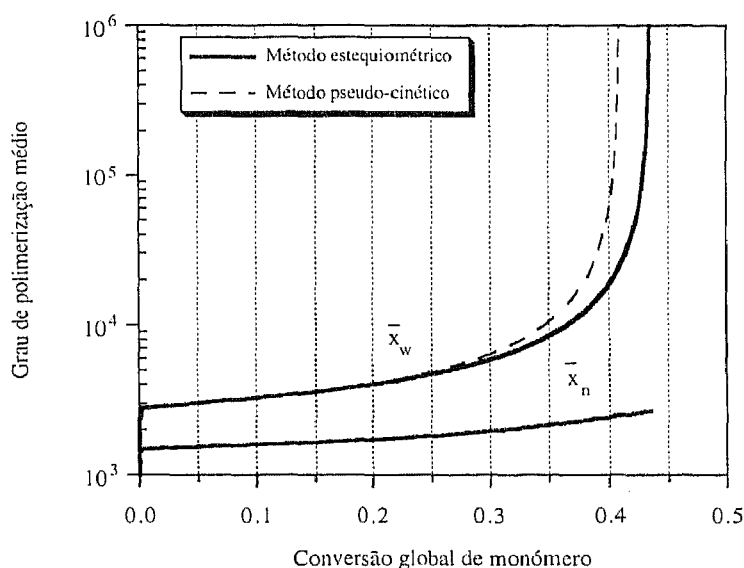


Figura 5.4.21 Comparação entre os graus de polimerização médios em número e peso previstos pelo método pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70C) de MMA com EGDMA iniciada por AIBN. Fracções mássicas iniciais: 0.1% de EGDMA e 0.3% de AIBN.

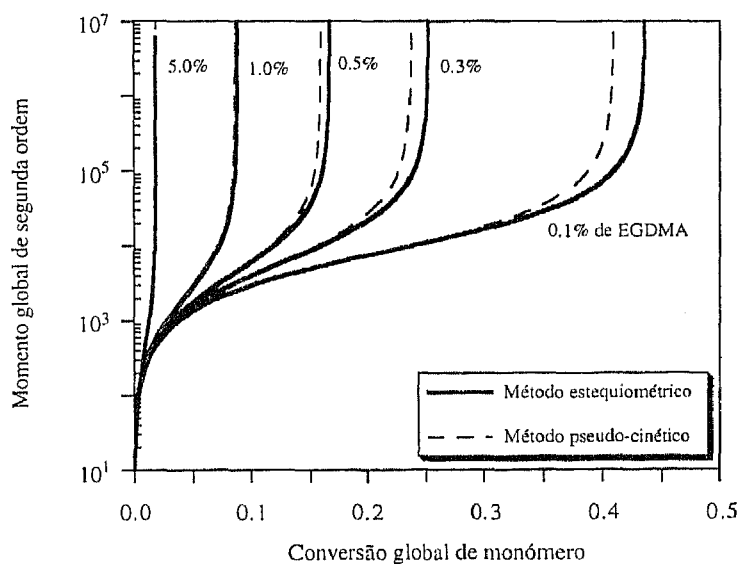


Figura 5.4.22 Momento global de segunda ordem previsto pelo método pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70C) de MMA com diferentes níveis de EGDMA iniciada por AIBN (fracção mássica de 0.3 %).

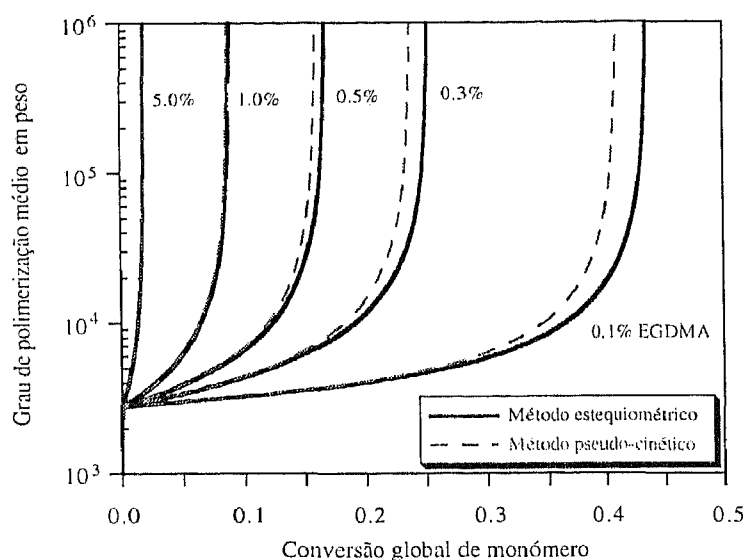


Figura 5.4.23 Grau de polimerização médio em peso previsto pelo método pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70C) de MMA com diferentes níveis de EGDMA iniciada por AIBN (fracção mássica de 0.3 %).

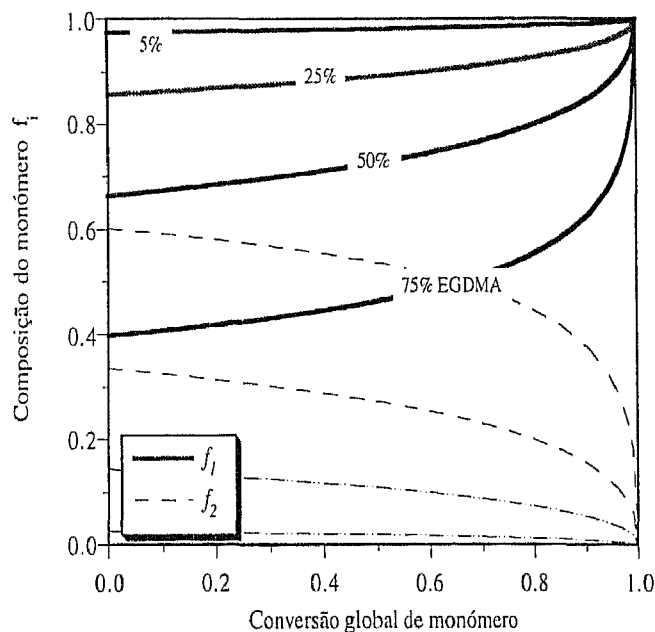


Figura 5.4.24 Variação de composição da mistura de monómeros livres ao longo da copolimerização em massa (70C) de MMA com EGDMA em diferentes composições iniciais. Iniciação por AIBN com fracção mássica de 0.3 %.

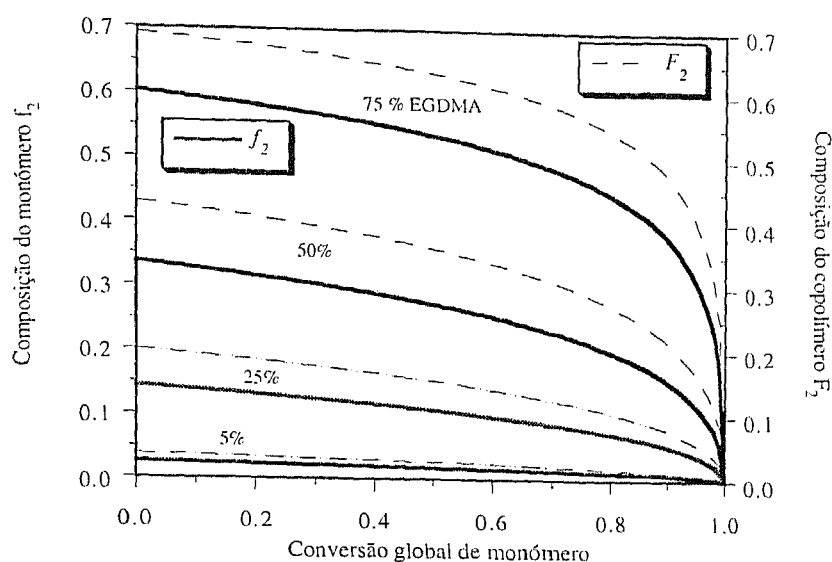


Figura 5.4.25 Fração molar de EGDMA na mistura de monómeros livres e no copolímero ao longo da copolimerização em massa (70C) de MMA com EGDMA em diferentes composições iniciais. Iniciação por AIBN com fração mássica de 0.3 %.

Na presença de agente de transferência de cadeia, as comparações entre os dois métodos conduzem a conclusões qualitativamente equivalentes. Na figura 5.4.26 é feita a comparação entre os graus de polimerização médios em número e peso, calculados pelos métodos pseudo-cinético e estequiométrico, num sistema com 4.0% em massa de CBr_4 . Em ambos os métodos é prevista o atraso do ponto de gelificação (comparar com as simulações na ausência de CBr_4). A previsão do grau de polimerização médio em número é coincidente nos dois métodos mas os graus de polimerização médios em peso (e o ponto de gelificação) diferem.

Nas figuras 5.4.27 e 5.4.28 estão representadas as previsões do momento de segunda ordem e grau de polimerização médio em peso para sistemas com diferentes níveis de CBr_4 , sempre com fração mássica de EGDMA de 1.0%. Destas figuras fica claro o efeito de atraso do agente de transferência no ponto de gelificação. Tal como anteriormente, a diferença entre as previsões dos métodos pseudo-cinético e estequiométrico aumenta com a conversão de gelificação. As razões para este facto são as mesmas apontadas anteriormente, ou seja, o efeito sobre o momento de segunda ordem das aproximações do método pseudo-cinético em conjunto com a variação da composição do copolímero (constantes pseudo-cinéticas não rigorosamente constantes) é acentuado com o aumento da conversão. Este aspecto pode também ser observado na figura 5.4.29 em que são comparadas as previsões dos dois métodos quando se faz variar a fração mássica de EGDMA, sempre com 1.0% de CBr_4 .

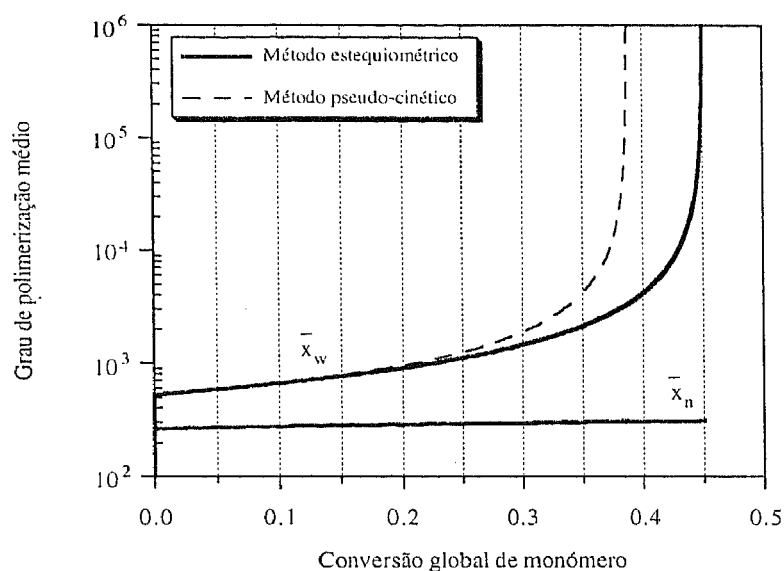


Figura 5.4.26 Comparação entre os graus de polimerização médios em número e peso previstos pelo método pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70 C) de MMA com EGDMA na presença de CBr_4 . Fracções mássicas iniciais: 1.0% de EGDMA e 0.3% de AIBN e 4.0% de CBr_4 .

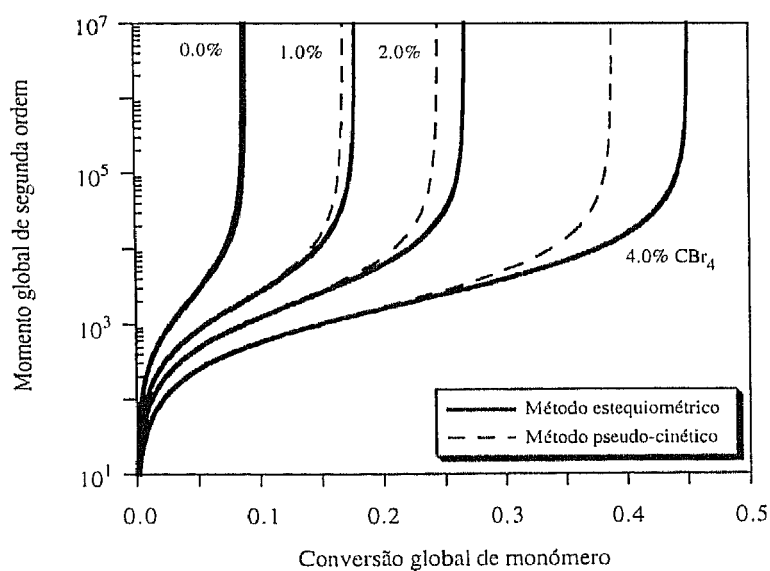


Figura 5.4.27 Momento global de segunda ordem previsto pelo método pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70 C) de MMA com diferentes níveis de CBr_4 . Fracção mássica de EGDMA: 1.0%, AIBN: 0.3 %.

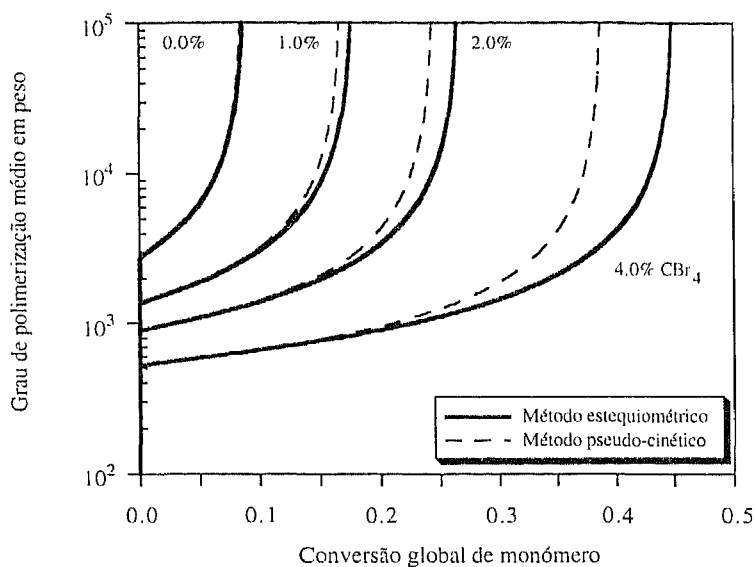


Figura 5.4.28 Grau de polimerização médio em peso previsto pelo método pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70 C) de MMA com diferentes níveis de CBr_4 . Fração mássica de EGDMA: 1.0%, AIBN: 0.3 %.

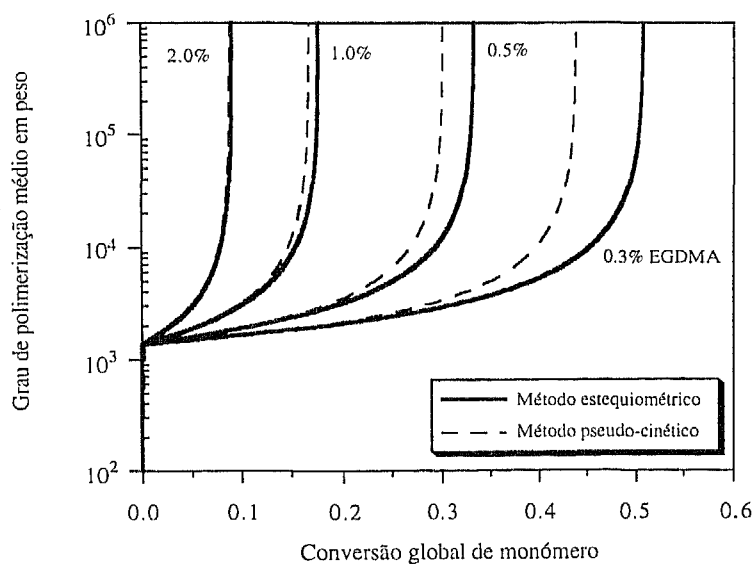


Figura 5.4.29 Grau de polimerização médio em peso previsto pelo método pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70 C) de MMA com diferentes níveis de EGDMA. Fração mássica de CBr_4 : 1.0%, AIBN: 0.3 %.

Na figura 5.4.30 está representado o número médio de pontos de ramificação tetrafuncionais na copolimerização de MMA com diferentes níveis de EGDMA, na ausência de agente de transferência de cadeia. Mais uma vez, a pequena diferença entre as previsões dos dois métodos aumenta com a conversão de monómero. A equação que permite calcular o número médio de pontos de ramificação tetrafuncionais pelo método pseudo-cinético (equação (5.4.24)) é obtida sob as mesmas restrições das outras equações do modelo, apesar de só envolver momentos de ordem inferior a dois. Por outro lado, a descrição do método estequiométrico para o cálculo do número de pontos de ramificação tetrafuncionais é mais rigorosa pois são distinguidos os radicais internos, o que não acontece no modelo pseudo-cinético. Esta deve ser a principal razão para a pequena diferença observada na previsão dos dois métodos.

Na figura 5.4.31, é feita a mesma representação mas agora com a copolimerização a decorrer na presença de CBr_4 . É também observada uma ligeira diferença entre as previsões dos dois métodos e as conclusões são qualitativamente análogas às do caso anterior. Para este sistema (MMA/EGDMA) as diferenças entre as previsões dos dois métodos para o número de pontos de ramificação tetrafuncionais são demasiado pequenas para que possam ser testadas a nível experimental. Num sistema com maior variação de composição ao longo da copolimerização as diferenças devem ser significativas.

5.4.4 Comparação das previsões obtidas com dados experimentais de conversão de gelificação.

Nas figuras 5.4.32, 5.4.33 e 5.4.34 estão comparadas os valores experimentais de conversão de gelificação medidos por Li *et al.* (1989a) e as previsões do método pseudo-cinético e método estequiométrico. Os diversos pontos experimentais correspondem a diferentes composições (anteriormente simuladas) em EGDMA e/ou CBr_4 . Ambos os métodos apresentam previsões bastante realistas (desvio máximo do método estequiométrico: 6%). No entanto, confirma-se que as previsões do método estequiométrico são mais rigorosas do que as do método pseudo-cinético para elevadas conversões de gelificação, zona onde as deficiências do método pseudo-cinético se fazem sentir. Como já foi referido estas diferenças seriam maiores num sistema com maior variação de composição. É também de referir que parte dos parâmetros cinéticos foi determinada pelo método pseudo-cinético com base nestes dados experimentais. As previsões do método estequiométrico confirmam que a estimativa dos valores desses parâmetros deve estar próxima da correcta. No entanto, o método estequiométrico constitui uma forma rigorosa de estimar esses parâmetros tendo em conta mecanismos cinéticos como a transferência ao monómero, polímero ou reacções de terminação por radicais primários. Estes mecanismos foram desprezados nos trabalhos de Li *et al.*

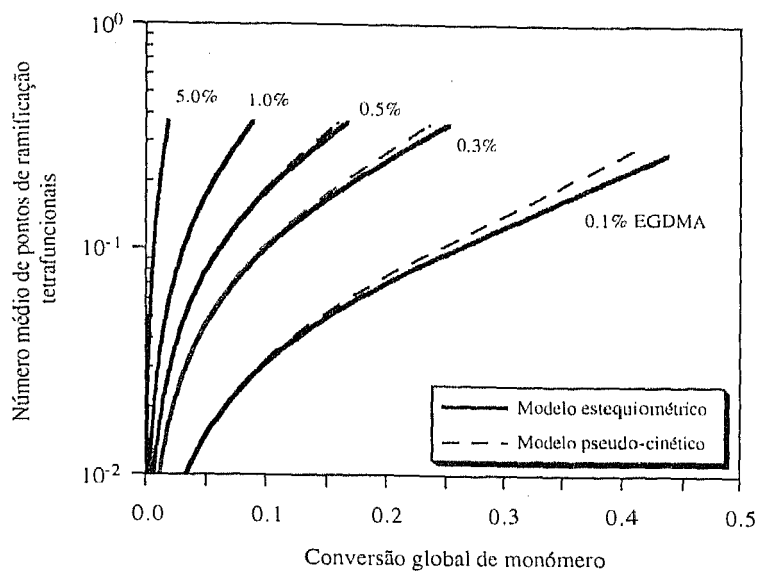


Figura 5.4.30 Número médio de pontos de ramificação tetrafuncionais por molécula de polímero previsto pelo método pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70 C) de MMA com diferentes níveis de EGDMA. Iniciação por AIBN com fracção mássica de 0.3 %.

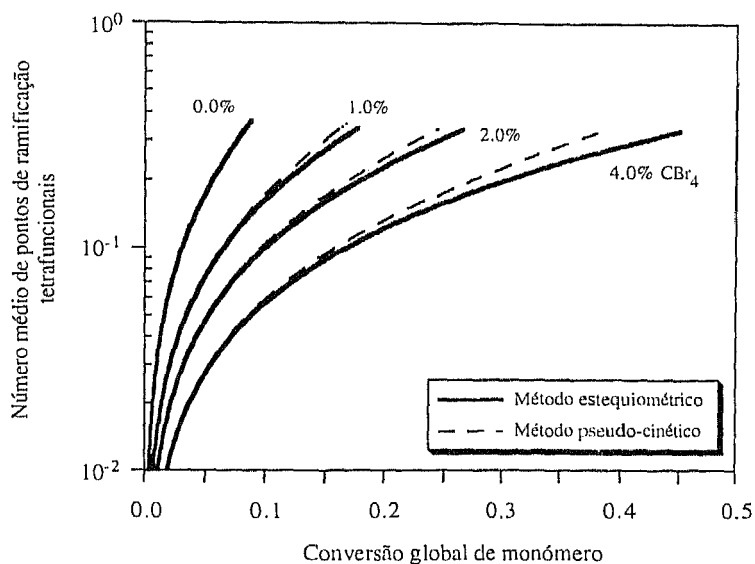


Figura 5.4.31 Número médio de pontos de ramificação tetrafuncionais previsto pelo método pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70 C) de MMA com diferentes níveis de CBr_4 . Fracção mássica de EGDMA: 1.0%, AIBN: 0.3 %.

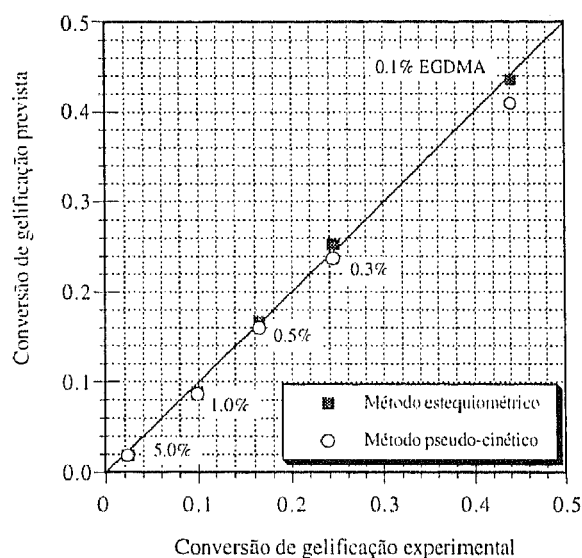


Figura 5.4.32 Comparação entre o valor experimental de conversão de gelificação (Li *et al.*, 1989a) e as previsões obtidas pelos métodos pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70 C) de MMA com diferentes níveis de EGDMA. Fração mássica de AIBN: 0.3 %.

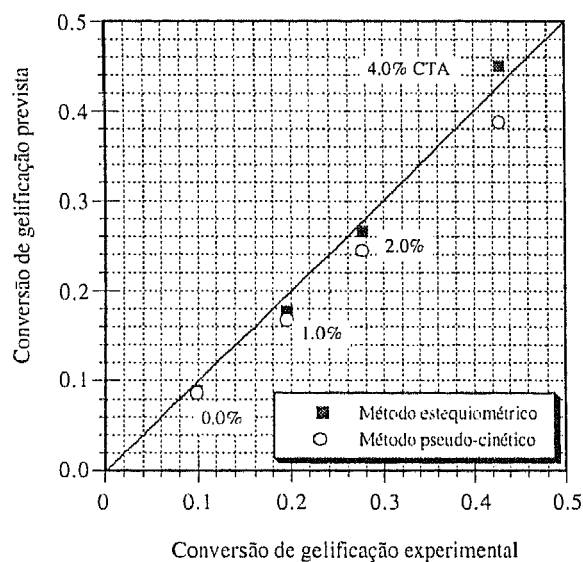


Figura 5.4.33 Comparação entre o valor experimental de conversão de gelificação (Li *et al.*, 1989a) e as previsões obtidas pelos métodos pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70 C) de MMA com diferentes níveis de CBr₄. Fração mássica de EGDMA: 1.0%, AIBN: 0.3 %.

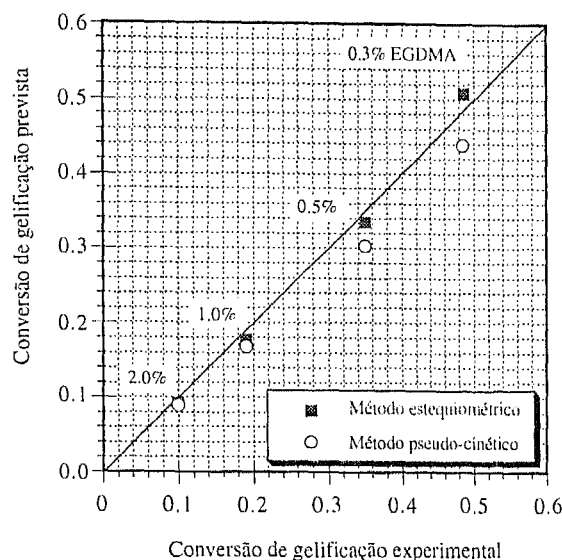


Figura 5.4.34 Comparação entre o valor experimental de conversão de gelificação (Li *et al.*, 1989a) e as previsões obtidas pelos métodos pseudo-cinético e método estequiométrico. Copolimerização em massa (70 C) de MMA com diferentes níveis de EGDMA. Fracção mássica de CBr₄: 1.0%, AIBN: 0.3 %.

A boa representação do sistema pelo método estequiométrico (tal como o método pseudo-cinético) responde também ao velho problema conhecido: a teoria estatística clássica falha quando aplicada às poliadições não lineares. Estes sistemas são controlados cineticamente e a eles não se aplicam as teorias de equilíbrio químico.

Sob o ponto de vista numérico, as polimerizações radiculares constituem um exemplo típico da ocorrência de sistemas de equações diferenciais ordinárias rígidos (“stiff”). O processo de terminação de radicais livres é muito mais rápido que os restantes e a concentração de radicais livres varia muito bruscamente no início da reacção mas depois permanece praticamente constante. Quando os sistemas de equações diferenciais que descrevem estes sistemas são integrados através de integradores numéricos não rígidos, são gerados milhares de passos de integração desnecessários na zona de concentração pseudo-estacionária de radicais livres. O passo de integração adoptado é praticamente independente da tolerância escolhida porque este tipo de comportamento deve-se a factores de estabilidade e não de precisão. É conhecido que o problema é eliminado quando se realiza a integração através de um método implícito. Desta forma, na obtenção da simulações apresentadas neste capítulo foi usado um método implícito de Runge-Kutta devido a Radau (código Radau5), tal como descrito em Hairer e Wanner (1991).

5.5 RESUMO E CONCLUSÕES GERAIS

Neste capítulo foi feita a aplicação do método estequiométrico ao estudo das polimerizações radiculares não lineares. Inicialmente apresentou-se a descrição matemática dos desenvolvimentos propostos por Costa e Dias (1995) para o tratamento das polimerizações não lineares. Esta formulação permite com maior versatilidade o tratamento de sistemas de polimerização não lineares complexos, como é o caso das polimerizações radiculares não lineares, onde geralmente estão envolvidas múltiplas reacções de transferência e terminação. Com base nesta nova formulação, foi também escrito em programa de computador que permite fazer a simulação de um sistema de polimerização genérico, a partir da introdução dos coeficientes estequiométricos dos diversos grupos e da especificação das condições de reacção.

Este tratamento foi depois aplicado ao estudo de dois sistemas de polimerização radicalar não lineares. Em primeiro lugar, foi estudada a polimerização radicalar do acetato de vinilo cuja não linearidade se deve à reacção de transferência ao polímero e polimerização da ligação dupla terminal. Aos modelos usados na interpretação dos dados experimentais deste sistema estão em geral inerentes diversas aproximações matemáticas. A não consideração de formação de moléculas com mais de um radical, o domínio das reacções de transferência de cadeia e a consideração do estado pseudo-estacionário para a concentração de radicais, são exemplos de aproximações usadas nos primeiros estudos da polimerização radicalar do acetato de vinilo, referentes a sistemas experimentais com baixa velocidade de polimerização.

A modelização de sistemas de polimerização do acetato de vinilo com maiores velocidades de polimerização, e em reactores abertos, obrigou à formulação de modelos específicos para estas condições. Mesmo assim, na sua concepção foram mantidas aproximações matemáticas que estão na base de previsões pouco realistas, como por exemplo, a ocorrência de gelificação (não observada experimentalmente) em reactor aberto.

Condições completamente diferentes de polimerização são obtidas quando se usam iniciadores de decomposição rápida, o que torna dominantes as etapas de iniciação e terminação, relativamente às reacções de transferência. Os modelos usados nas condições anteriores são completamente inválidos para nestes sistemas. Por esta razão foram também desenvolvidos modelos específicos para estas condições. No entanto, e devido à necessidade da introdução de uma condição artificial de fecho para os sistemas de equações dos momentos, são também obtidos por este método previsões pouco realistas (possibilidade de ocorrência de gelificação mesmo em reactor fechado).

No método estequiométrico, não é necessário considerar nenhuma das aproximações matemáticas anteriormente mencionadas. Por essa razão, este método foi usado no estudo da

polimerização radicalar do acetato de vinilo, fazendo comparações entre as previsões obtidas e resultados experimentais de diversos autores, em diferentes condições de operação. Foram investigadas as condições de validade de aplicação dos modelos anteriormente propostos às respectivas condições experimentais. Resultou desta análise que os parâmetros cinéticos determinados através desses modelos poderiam estar afectados pelo seu carácter matemático aproximado e pela não consideração de mecanismos cinéticos só mais modernamente incluídos nas polimerizações radiculares. Por estas razões, através do método estequiométrico, foi feita a reoptimização de parâmetros cinéticos do acetato de vinilo, incluindo no seu esquema cinético novos mecanismos como por exemplo a terminação por radicais primários.

Com esta análise foi também demonstrada a versatilidade com que no método estequiométrico se podem incluir mecanismos cinéticos não considerados noutros tratamentos. Um exemplo concreto dessa versatilidade é a simulação do processo de saponificação e reacetilação do acetato de vinilo. Para além disso, o método estequiométrico permite a análise da produção do acetato de vinilo em reactor aberto, fora do estado estacionário. Este facto, em conjunto com a não consideração do estado pseudo-estacionário para a concentração de radicais permitiu estudar a influência da presença de um inibidor. Em reactor aberto, este aspecto pode ter grande influência no polímero produzido, como foi confirmado experimentalmente por diversos autores.

Relativamente ao tratamento recentemente proposto por Tobita (1994a, 1994b) para a simulação da polimerização radicalar do acetato de vinilo, o uso do método estequiométrico é à partida vantajoso. Na análise feita por Tobita são eliminadas algumas aproximações anteriormente usadas (considera a existência de poliradicais), mas é considerado que a polimerização é dominada pelas reacções de transferência. Este facto pode invalidar o tratamento apresentado quando aplicado a sistemas com elevadas velocidades de polimerização. Nas simulações apresentadas até ao momento, é feita por Tobita a consideração do estado estacionário para reactor aberto e do estado pseudo-estacionário para a concentração de radicais. Estes aspectos condicionam a aplicação do método apresentado por Tobita relativamente ao método estequiométrico.

Como segundo exemplo de aplicação do método estequiométrico às polimerizações radiculares não lineares foi escolhido o caso da copolimerização de monómeros polivinílicos, nomeadamente o caso particular do metacrilato de metilo com dimetacrilato de etilenoglicol. As previsões do método estequiométrico foram comparadas com resultados experimentais da conversão de gelificação deste sistema (determinados por Li *et al.*, 1989a) e com as previsões feitas para o mesmo sistema através do método *pseudo-cinético* (determinados por Li *et al.*, 1989b). Foi demonstrado que o método estequiométrico é, relativamente ao método pseudo-

cinético, matematicamente mais rigoroso e permite obter uma informação mais detalhada da estrutura ramificada do polímero. As diferenças observadas nas previsões obtidas pelos dois métodos poderão ser maiores em sistemas com maior variação da composição do copolímero ao longo da polimerização. A boa representação obtida para o sistema experimental confirma o facto da teoria estatística clássica ser inaplicável a sistemas controlados cineticamente.

5.6 LISTA DE SÍMBOLOS

a	Vector do número de grupos terminais.
a' e a''	Vectores auxiliares do número de grupos terminais (ver por exemplo (5.2.16)).
A^*	Parâmetro relativo à decomposição do iniciador em reactor fechado, dado pela equação (5.3.17).
A_i	Concentração molar de grupos reactivos A_i .
a_i	Número de grupos reactivos do tipo A_i .
B^*	Parâmetro relativo à decomposição do iniciador em reactor aberto, dado pela equação (5.3.21).
B_j	Concentração de compostos reactivos do tipo j .
B_{N4}	Número médio de pontos de ramificação tetrafuncionais no copolímero (ver equação (5.4.24)).
C_i	Constante de transferência ao iniciador (ver equação (5.1.22)).
C_M	Constante de transferência ao monómero (ver equação (5.1.20)).
c_M	Concentração molar de monómero (ver equação (5.3.28)).
C_P	Constante de transferência ao polímero (ver equação (5.3.3)).
c_P	Concentração molar de polímero (ver equação (5.3.28)).
C_S	Constante de transferência ao solvente (ver equação (5.1.21)).
c_S	Concentração molar de solvente (ver equação (5.3.28)).
C_i	Parâmetro relativo à razão entre propagação e terminação (ver equação (5.1.34)).
$E(t)$	Distribuição de tempos de residência (equação (5.3.13)).
$F_{(PAR, NP-PAR, 1-\alpha_F)}$	Valor da distribuição F com PAR e NP-PAR graus de liberdade e nível de confiança $1 - \alpha_F$.
f	Eficiência de iniciação (equação (5.1.1)).
F_i	Fracção molar do monómero M_i no copolímero.
f_i	Fracção molar do monómero M_i no monómero livre.
FOB	Função objectivo (ver equação (5.3.26)).
I	Concentração de iniciador.
JAC_c	Matriz de NPxNPAR elementos do jacobiano numa optimização de parâmetros (ver equação (5.3.27)).
JAC_c^T	Matriz de NPARxNP elementos do jacobiano numa optimização de parâmetros (ver equação (5.3.27)).
K	Constante de propagação da ligação dupla terminal do acetato de vinilo (ver equação (5.3.4)).
k'_{p1}	Constante cinética aparente de iniciação do acetato de vinilo.

k'_{p2}	Constante cinética aparente de iniciação da ligação dupla terminal do acetato de vinilo.
$k_{A_i}^*$	Constante cinética aparente da reacção unimolecular do grupo A_i sem formação de uma ligação intermolecular.
$k_{AA_{ij}}^*$	Constante cinética aparente da reacção bimolecular entre A_i e A_j sem formação de uma ligação intermolecular entre duas junções.
$k_{AA_{ij}}$	Constante cinética aparente da reacção entre A_i e A_j com formação de uma ligação intermolecular entre duas junções $V_{AA_{ij}}$.
$k_{AB_{ij}}^{**}$	Constante cinética aparente da reacção entre A_i e B_j sem formação de ligação mas com criação de polímero do lado de B_j .
$k_{AB_{ij}}^*$	Constante cinética aparente da reacção entre A_i e B_j sem formação de ligação.
$k_{AB_{ij}}$	Constante cinética aparente da reacção entre A_i e B_j com formação de uma ligação $V_{AB_{ij}}$.
$k_{B_i}^*$	Constante cinética aparente da reacção unimolecular de B_i sem formação de ligação.
$k_{BB_{ij}}^*$	Constante cinética aparente da reacção entre B_i e B_j sem formação de ligação.
$k_{BB_{ij}}$	Constante cinética aparente da reacção entre B_i e B_j com formação de ligação $V_{BB_{ij}}$.
k_d	Constante cinética aparente de decomposição do iniciador.
k_{ii}	Constante cinética aparente de terminação por radicais primários.
k_t	Constante cinética aparente de transferência ao iniciador.
k_i	Constante cinética aparente de iniciação do monómero.
k_{i1}	Pseudo constante cinética de iniciação do monómero monofuncional numa poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional.
k_{i2}	Pseudo constante cinética de iniciação do monómero bifuncional numa poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional.
k_{i2}^*	Pseudo constante cinética de iniciação da ligação dupla interna numa poliadição de um monómero monofuncional com outro bifuncional.
k_{ii}	Constante cinética aparente de terminação mútua de radicais primários.
k_M	Constante cinética aparente de transferência ao monómero.
k_p	Constante cinética aparente de propagação.
k_{p1}	Constante cinética aparente de propagação do acetato de vinilo.
k_{p11}	Pseudo constante cinética de propagação do monómero monofuncional.
k_{p12}	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de radical do monómero monofuncional com monómero bifuncional.
k_{p12}^*	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de radical do monómero monofuncional com ligação dupla interna.

k_{p2}^*	Constante cinética aparente de propagação da ligação dupla terminal do acetato de vinilo.
k_{p21}	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de radical do monómero bifuncional com monómero monofuncional.
k_{p22}	Pseudo constante cinética de propagação do monómero bifuncional.
k_{p22}^*	Pseudo constante cinética de propagação de radical do monómero bifuncional com ligação dupla interna.
k_{pi1}	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de radical da ligação dupla interna com monómero monofuncional.
k_{pi2}	Pseudo constante cinética de propagação cruzada de radical da ligação dupla interna com monómero bifuncional.
k_{pii}^*	Pseudo constante cinética de propagação de radical da ligação dupla interna com ligação dupla interna.
k_{pij}	Constante cinética genérica de propagação entre radical do monómero M_i e unidade de monómero M_j .
k_{pns}	Constante cinética de transferência ao polímero num ramo não saponificável do acetato de vinilo.
k_{ps}	Constante cinética de transferência ao polímero num ramo saponificável do acetato de vinilo.
k_s	Constante cinética aparente de transferência ao solvente.
k_T	Constante cinética aparente de transferência a um agente de transferência de cadeia T .
$k_t(n, m)$	Constante cinética de terminação entre dois radicais livres pertencentes a moléculas de tamanho n e m .
\bar{k}_t	Valor médio da constante cinética de terminação de radicais livres.
k_{tc}	Constante cinética aparente de terminação de radicais livres por combinação.
k_{tcij}	Pseudo constante cinética de terminação por combinação de radical i com radical j .
k_{td}	Constante cinética aparente de terminação de radicais livres por dismutação.
k_{tdij}	Pseudo constante cinética de terminação por dismutação de radical i com radical j .
k_{trp}	Constante cinética aparente de transferência ao polímero.
k_{trz}	Constante cinética aparente de transferência de cadeia entre inibidor e radical primário ou de propagação (ver tabela 5.3.14).
k_{tz}	Constante cinética aparente de terminação entre inibidor e radical primário ou de propagação (ver tabela 5.3.14).
L	Parâmetro definido na equação (5.3.5).
M_{A_i}	Massa molecular do grupo reactivo A_i .
M_i	Concentração molar de monómero M_i .
M_i^*	Concentração molar de radicais do monómero M_i .
M_{V_j}	Massa molecular do grupo de ligação V_j .
M_{X_m}	Massa molecular da unidade repetitiva X_m .
\bar{M}_n	Massa molecular média em número.
$(\bar{M}_n)_{s,r}$	Massa molecular média em número do PVAc depois de saponificação e reacetilação.
\bar{M}_w	Massa molecular média em peso.

$(\overline{M}_w)_{s,r}$	Massa molecular média em peso do PVAc depois de saponificação e reacção.
\overline{M}_z	Massa molecular média "z".
N_A	Número total de tipos diferentes de grupos reactivos que é possível distinguir.
\mathbf{n}_A	Vector de ordens de um momento relativamente a cada tipo grupos reactivos.
N_B	Número total de tipos diferentes de compostos de reacção que é possível distinguir.
NP	Número total de valores experimentais usados numa optimização (ver equações (5.3.26) e (5.3.27)).
$NPAR$	Número total de parâmetros a optimizar (ver equações (5.3.26) e (5.3.27)).
N_v	Número total de tipos diferentes de grupos de ligação que é possível distinguir.
\mathbf{n}_v	Vector de ordens de um momento relativamente a cada tipo grupos de ligação.
N_x	Número total de tipos diferentes de unidades repetitivas que é possível distinguir.
\mathbf{n}_x	Vector de ordens de um momento relativamente a cada tipo grupos repetitivos.
p	Probabilidade de adição (ver equação (5.1.17)).
$\overline{P}(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da distribuição de graus de polimerização.
R	Concentração de radicais livres.
\overline{R}_j^k	Transformada discreta da velocidade de formação por reacção química das espécies j através do processo k .
$\overline{R}_p(\alpha, \xi, \varphi)$	Transformada discreta da velocidade de formação das moléculas $\mathbf{P}(\mathbf{a}, \mathbf{x}, \mathbf{v})$.
r_1 e r_2	Razões de reactividade (ver equações (5.4.230) e (5.4.31)).
r_h	Fracção de pontos de ramificação saponificáveis do PVAc.
R_j	Velocidade de reacção química do processo j .
R_j^k	Velocidade de formação por reacção química das espécies j através do processo k .
R_{v_L}	Variação do volume de reacção devido a reacção química.
S	Concentração de solvente.
S^2	Variância do conjunto de pontos experimentais usados numa optimização (ver equação (5.3.27)).
t	Tempo de reacção.
\tilde{V}	Volume molar.
\mathbf{v}	Vector do número de grupos de ligação.
\mathbf{v}' e \mathbf{v}''	Vectores auxiliares do número de grupos de ligação (ver por exemplo (5.2.18)).
V_j	Concentração molar de grupos de ligação \mathbf{V}_j .
ν_j	Número de grupos de ligação do tipo \mathbf{V}_j .
V_L	Volume de reacção.
w_s	Fracção mássica inicial de solvente (ver equação (5.3.35)).
\mathbf{x}	Vector do número de unidades repetitivas.
\mathbf{x}' e \mathbf{x}''	Vectores auxiliares do número de produtos de reacção (ver por exemplo (5.2.17)).
\bar{x}_n	Grau de polimerização médio em número.

$(\bar{x}_n)_{inst}$	Grau de polimerização médio em número instantâneo.
\bar{x}_w	Grau de polimerização médio em peso.
\hat{X}_i	Conversão do monómero i .
X_m	Concentração molar de unidades repetitivas X_m .
x_m	Número de unidades repetitivas do tipo X_m .
Z	Variável auxiliar definida em (5.2.12).
Símbolos Gregos	
α	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector a do número de grupos reactivos pertencentes às espécies de polímero.
α_i	Componente de ordem i do vector α .
β_i	Parâmetro relativo à variação da constante de terminação com o tamanho molecular (equações (5.1.5) e (5.1.6)).
δ_{tc}	Fracção de terminação por combinação (ver equação (5.1.28)).
δ_{td}	Fracção de terminação por dismutação (ver equação (5.1.27)).
$\delta_{VAA_{ij}}$	Vector auxiliar definido na equação (5.2.12).
ϵ	Factor de contracção (ver equação (5.4.26)).
ϕ_i^*	Fracção molar de radicais do monómero M_i (ver equações (5.4.9) e (5.4.10)).
ϑ_e	Fracção de volume de excesso (ver equação (5.3.28)).
φ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector v do número de grupos de ligação pertencentes às espécies de polímero.
φ_j	Componente de ordem j do vector φ .
ϑ_M	Fracção volúmica de monómero (ver equação (5.3.28)).
$\tilde{\vartheta}_M$	Volume de excesso do monómero.
ϑ_P	Fracção volúmica de polímero (ver equação (5.3.28)).
$\tilde{\vartheta}_P$	Volume de excesso do polímero.
ϑ_S	Fracção volúmica de solvente (ver equação (5.3.28)).
$\tilde{\vartheta}_S$	Volume de excesso do solvente.
$\lambda(\delta_i + \delta_k + \dots)$	Notação vectorial usada para representar os momentos da distribuição de graus de polimerização em ordem aos grupos i, k, \dots . O momento em ordem ao grupo i é calculado, ou não, conforme $\delta_i = 1$ ou $\delta_i = 0$, respectivamente (ver definição (5.2.89)).
$\lambda(n_A, n_X, n_V)$	Momento genérico da distribuição de graus de polimerização em número de moléculas, com a ordem relativa ao número de grupos reactivos, motivos repetitivos e grupos de ligação dada pelos vectores n_A , n_X e n_V , respectivamente (ver definição (5.2.3)).
Λ_i	Derivada parcial de $\bar{P}(\alpha, \xi, \varphi)$ em relação a $\log \alpha_i$.
λ_i	Momento da distribuição de graus de polimerização em ordem ao grupo i .
$\bar{V}_{A_i}^*$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos de numa reacção unimolecular de A_i sem formação de ligação intermolecular (ver equação (5.2.36)).

$\bar{V}_{AA_{ij}}^*$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos de numa reacção entre A_i e A_j sem formação uma ligação intermolecular entre duas junções. (ver equação (5.2.29)).
$\bar{V}_{AB_{ij}}^{**}$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos (do lado de A_i) numa reacção entre A_i e B_j sem formação de ligação, mas com formação de polímero do lado de B_j (ver equação (5.2.64)).
$\bar{V}_{AB_{ij}}^*$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos numa reacção entre A_i e B_j sem formação de ligação (ver equação (5.2.54)).
$\bar{V}_{BA_{ji}}^{**}$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos (do lado de B_j) numa reacção entre A_i e B_j sem formação de ligação, mas com formação de polímero do lado de B_j (ver equação (5.2.64)).
$V_{AA_i}^*, V_{AX_i}^*, \text{ e } V_{AB_i}^*$	Vectores de coeficientes estequiométricos do tipo respectivo numa reacção unimolecular de A_i sem formação uma ligação intermolecular (ver equações (5.2.30), (5.2.31) e (5.2.32)).
$V_{AA_{ik}}^*$	Variação do número de grupos reactivos A_k na junção a que pertence A_i quando se verifica uma reacção unimolecular do grupo A_i sem formação de ligação intermolecular.
$V_{AAA_{ij}}^*, V_{AAX_{ij}}^*, \text{ e } V_{AAB_{ij}}^*$	Vectores de coeficientes estequiométricos do tipo respectivo numa reacção bimolecular entre A_i e A_j sem formação uma ligação intermolecular entre duas junções (ver equações (5.2.22), (5.2.23) e (5.2.24)).
$V_{AAA_{ijk}}^*$	Variação do número de grupos reactivos A_k na junção a que pertence A_i quando se verifica uma reacção bimolecular entre A_i e A_j sem formação de uma ligação intermolecular entre duas junções.
$V_{AAA_{ij}}, V_{AAX_{ij}}, \text{ e } V_{AAB_{ij}}$	Vectores de coeficientes estequiométricos do tipo respectivo numa reacção entre A_i e A_j com formação uma ligação intermolecular entre duas junções $V_{AA_{ij}}$ (ver equações (5.2.4), (5.2.5), (5.2.6) e (5.2.7)).
$V_{AAA_{ijk}}$	Variação do número de grupos reactivos A_k na junção a que pertence A_i , quando este grupo reage com A_j , e se forma uma ligação intermolecular entre duas junções $V_{AA_{ij}}$.
$V_{AAB_{ijk}}^*$	Variação do número de compostos B_k quando se verifica uma reacção bimolecular entre A_i e A_j sem formação de ligação intermolecular entre duas junções.
$V_{AAB_{ijk}}$	Variação do número de compostos B_k quando se verifica uma reacção entre A_i e A_j com formação uma ligação intermolecular entre duas junções $V_{AA_{ij}}$.
$V_{AAX_{ijk}}^*$	Variação do número de produtos de reacção X_k na junção a que pertence A_i quando se verifica uma reacção bimolecular entre A_i e A_j sem formação de uma ligação intermolecular entre duas junções.

$V_{AAx_{jk}}$	Variação do número de produtos de reacção X_k quando se verifica uma reacção entre A_i e A_j com formação uma ligação intermolecular entre duas junções $V_{AA_{ij}}$.
$V_{ABA_{ij}}^{**}$, $V_{ABX_{ij}}^{**}$, $V_{BAB_{ji}}^{**}$, $V_{BAX_{ji}}^{**}$ e $V_{BAA_{ji}}^{**}$	Vectores de coeficientes estequiométricos do tipo respectivo numa reacção entre A_i e B_j sem formação de ligação mas com criação de polímero do lado de B_j (ver equações (5.2.55), (5.2.56), (5.2.57), (5.2.58) e (5.2.59)).
$V_{ABA_{ij}}^*$, $V_{ABX_{ij}}^*$, e $V_{BAB_{ji}}^*$	Vectores de coeficientes estequiométricos do tipo respectivo numa reacção entre A_i e B_j sem formação de ligação (ver equações (5.2.47), (5.2.48), (5.2.49)).
V_{ABk}^*	Variação do número de compostos B_k quando se verifica uma reacção unimolecular do grupo A_i sem formação de ligação intermolecular.
$V_{ABA_{ijk}}^{**}$	Variação do número de grupos reactivos A_k na junção a que pertence A_i , quando este grupo reage com B_j , sem formação de ligação mas com criação de polímero do lado de B_j .
$V_{ABA_{ijk}}^*$	Variação do número de grupos reactivos A_k na junção a que pertence A_i , quando este grupo reage com B_j , sem formação de ligação.
$V_{ABA_{ijk}}$	Variação do número de grupos reactivos A_k na junção a que pertence A_i , quando este grupo reage com B_j , e se forma uma ligação $V_{AB_{ij}}$.
$V_{ABA_{ij}}^*$, $V_{ABX_{ij}}^*$, e $V_{BAB_{ji}}^*$	Vectores de coeficientes estequiométricos do tipo respectivo numa reacção entre A_i e B_j com formação uma ligação $V_{AB_{ij}}$ (ver equações (5.2.37), (5.2.38), (5.2.39)).
$V_{ABX_{ijk}}^{**}$	Variação do número de produtos de reacção X_k , na junção a que pertence A_i , quando se verifica uma reacção entre A_i e B_j sem formação ligação, mas com criação de polímero do lado de B_j .
$V_{ABX_{ijk}}^*$	Variação do número de produtos de reacção X_k quando se verifica uma reacção entre A_i e B_j sem formação ligação.
$V_{ABX_{ijk}}$	Variação do número de produtos de reacção X_k quando se verifica uma reacção entre A_i e B_j com formação uma ligação $V_{AB_{ij}}$.
$V_{AX_{ik}}^*$	Variação do número de produtos de reacção X_k na junção a que pertence A_i quando se verifica uma reacção unimolecular do grupo A_i sem formação de ligação intermolecular.
$V_{BAA_{jik}}^{**}$	Variação do número de grupos reactivos A_k , do lado do composto B_j , quando se verifica uma reacção entre A_i e B_j sem formação ligação, mas com criação de polímero do lado de B_j .

$V_{BAB_{jk}}^{**}$		Variação do número de compostos B_k quando se verifica uma reacção entre A_i e B_j sem formação de ligação mas com criação de polímero do lado de B_j .
$V_{BAB_{jk}}^*$		Variação do número de compostos B_k quando se verifica uma reacção entre A_i e B_j sem formação de ligação.
$V_{BAB_{jk}}$		Variação do número de compostos B_k quando se verifica uma reacção entre A_i e B_j com formação uma ligação intermolecular.
$V_{BAX_{jk}}^{**}$		Variação do número de produtos de reacção X_k , do lado do composto B_j , quando se verifica uma reacção entre A_i e B_j sem formação ligação, mas com criação de polímero do lado de B_j .
$V_{BB_i}^*$		Vector dos coeficientes estequiométricos numa unimolecular de A_j sem formação de ligação (ver equação (5.2.76)).
$V_{BB_k}^*$		Variação do número de compostos B_k , quando se verifica uma reacção unimolecular de B_i sem formação de ligação.
$V_{BBA_{ij}}$	$V_{BBX_{ij}}$, e	Vectores de coeficientes estequiométricos do tipo respectivo numa reacção entre B_i e B_j com formação uma ligação $V_{BB_{ij}}$ (ver equações (5.2.66), (5.2.67), (5.2.68)).
$V_{BBB_{ij}}$		Variação do número de grupos reactivos A_k , do lado de B_i , quando se verifica uma reacção entre B_i e A_j com formação uma ligação $V_{BB_{ij}}$.
$V_{BBA_{ijk}}$		Vector dos coeficientes estequiométricos numa reacção entre B_i e A_j sem formação de ligação (ver equação (5.2.75)).
$V_{BBB_{ijk}}^*$		Variação do número de compostos B_k , quando se verifica uma reacção entre B_i e A_j sem formação de ligação.
$V_{BBB_{ijk}}$		Variação do número de compostos B_k , quando se verifica uma reacção entre B_i e A_j com formação uma ligação $V_{BB_{ij}}$.
$V_{BBX_{ijk}}$		Variação do número de produtos de reacção X_k , do lado de B_i , quando se verifica uma reacção entre B_i e A_j com formação uma ligação $V_{BB_{ij}}$.
Θ		Vector de parâmetros a otimizar (ver equação (5.3.27)).
θ		Parâmetro relativo às reacções de transferência de cadeia, definido pela equação (5.1.18).
Θ_c		Estimativa do vector de parâmetros a otimizar obtida do método dos mínimos quadrados (ver equação (5.3.27)).
ρ		Concentração específica.
ν		Razão entre as velocidades de propagação e terminação (comprimento de cadeia cinético, ver equação (5.1.19)).
$\overline{\omega}_{AA_{ij}}$		Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos globais numa reacção entre A_i e A_j com formação uma ligação intermolecular entre duas junções $V_{AA_{ij}}$ (ver (5.2.21)).

$\bar{\omega}_{AB_{ij}}$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos globais numa reacção entre A_i e B_j com formação uma ligação $V_{AB_{ij}}$ (ver equação (5.2.46)).
$\bar{\omega}_{BB_{ij}}$	Transformada discreta dos coeficientes estequiométricos globais numa reacção entre B_i e B_j com formação uma ligação $V_{BB_{ij}}$ (ver equação (5.2.74)).
$\omega_{AAA_{ij}}$ $\omega_{AAB_{ij}}$	$\omega_{AAX_{ij}}$, e Vectores dos coeficientes estequiométricos globais, do tipo respectivo, numa reacção entre A_i e A_j com formação uma ligação intermolecular entre duas junções $V_{AA_{ij}}$ (ver equação (5.2.11), (5.2.13) e (5.2.14)).
$\omega_{AAA_{ij}}$ $\omega_{AAB_{ij}}$	$\omega_{AAX_{ij}}$, e Vectores dos coeficientes estequiométricos globais, do tipo respectivo, numa reacção entre A_i e B_j com formação uma ligação $V_{AB_{ij}}$ (ver equações (5.2.42) e (5.2.43)).
$\omega_{BBA_{ij}}$ $\omega_{BBB_{ij}}$	$\omega_{BBX_{ij}}$, e Vectores de coeficientes estequiométricos globais do tipo respectivo numa reacção entre B_i e B_j com formação uma ligação $V_{BB_{ij}}$ (ver equações (5.2.70), (5.2.71)).
ξ	Vector de parâmetros de Laplace da transformada discreta de graus de polimerização, associado com o vector x do número de unidades repetitivas pertencentes às espécies de polímero.
ξ_m	Componente de ordem m do vector ξ .
Índices inferiores	
0	Inicial.
BR	Propriedade do polímero num reactor fechado.
F	Entrada.
SCSTR	Propriedade do polímero num reactor contínuo em segregação total.
ss	Estado estacionário.
Índices superiores	
$\bar{\quad}$	Transformada discreta.
Abreviaturas	
1	Designação genérica para vector com todas componentes iguais a um.
1_{N_A}	Vector de N_A componentes iguais a um.
1_{N_V}	Vector de N_V componentes iguais a um.
1_{N_X}	Vector de N_X componentes iguais a um.
A_i	Designação genérica para grupo reactivo (radical, ligação dupla, etc) do tipo i ($i = 1, N_A$).
B_i	Designação genérica para composto reactivo (monómero não polimerizado, solvente, etc) do tipo i ($i = 1, N_B$).
CTA	Agente de transferência de cadeia.
EGDMA	Dimetacrilato de etilenoglicol.
M	Devido á falta de espaço, esta abreviatura foi usada na legenda de algumas figuras para representar mol/dm^3 .
MC	Método "clássico".
ME	Método estequiométrico.
M_i	Designação genérica para unidade de monómero do tipo i .
M_i^\bullet	Representação genérica para radical da unidade de monómero do tipo i .

M_i^*	Designação genérica para unidade de monómero activada do tipo i .
MMA	Metacrilato de metilo.
Param0	Conjunto de parâmetros cinéticos: $C_M = 2.43 \times 10^{-4}$, $C_P = 2.36 \times 10^{-4}$, $C_S = 0.48 \times 10^{-4}$, $K = 0.66$.
Param1	Conjunto de parâmetros cinéticos: $C_M = 2.43 \times 10^{-4}$, $C_P = 2.36 \times 10^{-4}$, $C_S = 0.20 \times 10^{-4}$, $K = 0.66$.
PVA	Poli vinil álcool.
PVAc	Poli acetato de vinilo.
VAc	Acetato de vinilo.
V_j	Designação genérica para o grupo de ligação j ($j = 1, N_V$).
X_m	Designação genérica para unidade repetitiva (monómero polimerizado, etc) do tipo m ($m = 1, N_X$).

5.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Baade, W., Moritz, H. U. and Reichert, K. H., 1982, Kinetics of high conversion polymerization of vinyl acetate. Effects of mixing and reactor type on polymer properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2249-2267.

Bamford, C. H. and Tompa, H., 1954, The calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1097-1115.

Bamford, C. H., Dyson, R. W., Eastmond, G. C., 1969, Network formation IV. The nature of the termination reaction in free-radical polymerization, *Polymer*, **10**, 885-897.

Bevington, J. C., 1955, The sensitised polymerization of styrene, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1392.

Brandrup, J., Immergut, E.H., 1975, "Polymer Handbook", Wiley

Burchard, W., Ullisch, B., and Wolf, C., 1974, Conformational study of branched vinylpolymers. Cascade theory applied to chain transfer, *Discuss Faraday Soc.*, **57**, 56-68.

Chatterjee, A., Kabra, K. and Graessley, W. W., 1977, Free-radical polymerization with long-chain branching: Batch polymerizations of vinyl acetate in *t*-butanol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1751-1762.

Chatterjee, A., Park, W. S. and Graessley, W. W., 1977, Free radical polymerization with long chain branching: Continuous polymerization of vinyl acetate in *t*-butanol, *Chem. Engng Sci.*, **32**, 167-178.

Chiu, Y. Y. and Lee, L. J., 1995, Microgel formation in the free radical crosslinking polymerization of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). I. Experimental, *J. Polym. Sci.*, **33(A)**, 257-267.

Chiu, Y. Y. and Lee, L. J., 1995, Microgel formation in the free radical crosslinking polymerization of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). II- Simulation, *J. Polym. Sci.*, **33(A)**, 257-267.

Clarke, J. T., Howard, R. O., and Stockmayer, W., 1961, Chain transfer in vinyl acetate polymerization, **44-46**, *Makromol. Chem.*, 427-447

Costa, M.R.N., and Dias, R. S., 1995, New developments in the kinetic modelling of complex non-linear polymerizations. K. H. Reichert, H. U. Moritz (Eds.) "5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering", DECHEMA Monographs, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 523-530.

Costa, M.R.P.F.N. and Dias, R.C.S., 1994, A general kinetic analysis of non-linear irreversible copolymerizations, *Chem. Engng Sci.*, **49**, 491-516.

Cunha, P. D. V. P. e Saraiva R. M. C. N., 1994, Análise cinética geral de copolimerizações radiculares irreversíveis, Projecto de investigação, Departamento de Engenharia Química U.P., Porto.

Elbro, H. S., Fredenslund, Aa., and Rasmunssen, P., 1990, A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions, *Macromolecules*, **23**, 4707-4714.

Flory, J. P., 1937, The mechanism of vinyl polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 241.

Graessley, W. W. and Mittelhauser, H. M., 1967, Intrinsic viscosity of polydisperse branched polymers, *J. Polym. Sci.*, **7 (A2)**, 1919 -1935.

Graessley, W. W., Hartung, R. D., and Uy, W. C., 1969, Studies of branching in polyvinyl acetate, *J. Polym. Sci.*, **7 (A2)**, 1919 -1935.

Graessley, W. W., Mittelhauser, H., and Maramba, R., 1965, Molecular weight distribution in free radical polymers, *Makromol. Chem.*, **86**, 129-138.

Gusmán, G. M. and Melville, H.W., 1954, Self-branching in the polymerization of styrene, *Proc. Roy. Soc.*, **A(221)**, 453.

- Gusmán, G. M. and Melville, H.W., 1954, Self-branching in the polymerization of vinyl acetate, *Proc. Roy. Soc.*, **A(221)**, 437.
- Hairer, E. and Wanner, G., 1991, Solving ordinary differential equations II, Stiff and differential-algebraic problems, Springer series in computational mathematics, **14**, Springer-Verlag, Berlin
- Hamielec, A. E. and MacGregor, J. F., 1983, Modelling copolymerizations- control of composition, chain microstructure, molecular weight distribution, long chain branching and crosslinking, K. H. Reichert, W. Geiseler (Eds.) "Polymer Reaction Engineering", Hanser Verlag, Munich, 23-71.
- Hutchinson, K. A., Richards, J. R., Aronson, M. T., 1994, Determination of propagation rate coefficients by pulsed-laser polymerization for systems with rapid chain growth: vinyl acetate, *Macromolecules*, **27**, 4530-4537.
- Hyun, J. C. and Bankoff, S. G., 1976, Continuous polymerization of vinyl acetate. II - On-line estimation of process drift, *Chem. Engng Sci.*, **31**, 953-958.
- Hyun, J. C., Graessley, W. W. and Bankoff, S. G., 1976, Continuous polymerization of vinyl acetate. I - Kinetic modeling. *Chem. Engng Sci.*, **31**, 945-952.
- Ito, K., 1972, Radical polymerization of vinyl acetate with primary radical termination, *J. Polym. Sci.*, **10 (A1)**, 1481-1490.
- Kikukawa, K., Nozakura, S.-I. and Murahashi, S., 1972, Cyclopolymerization of divinyl esters of dibasic acids and structure of poly(vinyl alcohol) derived from the polymers, *J. Polym. Sci.*, **10(A1)**, 139-149.
- Li, W.-H, Hamielec, A. E. and Crowe, 1989, Kinetics of the free-radical copolymerization of methyl methacrylate/ethylene glycol dimethacrylate: 1. Experimental investigation, *Polymer*, **30**, 1513-1517.
- Li, W.-H, Hamielec, A. E. and Crowe, 1989, Kinetics of the free-radical copolymerization of methyl methacrylate/ethylene glycol dimethacrylate: 2. Analysis of gelation and the pregel region, *Polymer*, **30**, 1518-1523.
- Moad, G., and Solomon, D. H., 1995, "The Chemistry of free radical polymerization", Elsevier

Nagasubramanian, K. and Graessley, W. W., 1970, Continuous reactors in free radical polymerization with branching - I Theoretical aspects and preliminary considerations, *Chem. Engng Sci.*, **25**, 1549-1558.

Nagasubramanian, K. and Graessley, W. W., 1970, Continuous reactors in free radical polymerization with branching - II Experimental results on vinyl acetate polymerization, *Chem. Engng Sci.*, **25**, 1559-1569.

Olivé, G. H. and Olivé, S., 1961, Kettenübertragung bei der radikalischen polymerisation, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **Bd. 2**, 496-577.

Peebles, L. H., Clarke, J. T., and Stockmayer, W., 1960, The copolymerization of benzene with vinyl acetate, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4780-4785.

Potnis, S. P., and Deshpande, A. M., 1972, Studies in polymerization of vinyl acetate II, *Makromol. Chem.*, **153**, 139-152.

Rossignoli, P. J., and Duever, T. A., 1995, The estimation of copolymer reactivity ratios: A review and case studies using the error-in-variables model and nonlinear least squares, *Polymer Reaction Engineering*, **3**, 361-395.

Schulz, G. V., Stein, D. J., 1962, Über die Übertragungskonstante des polymeren nach der methode der α -polymeren, *Makromol. Chem.*, **52**, 1-21.

Shwaryova, G. N., Ryabova, E. N., Popov, V. A. and Syomin, I. V., 1992, Superabsorbents based on (meth)-acrylates, K. H. Reichert, H. U. Moritz (Eds.) "4th International Workshop on Polymer Reaction Engineering", DECHEMA Monographs, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 521-528.

Stein, D. J., 1964, III. Bestimmung des verzweigungsgrades und reaktionskinetischer konstanten durch messung der mittelwerte des polymerisationsgrades \bar{P}_w und \bar{P}_n als funktion des umsatzes, *Makromol. Chem.*, **76**, 170-182.

Stein, D. J., 1964, Über ein neues verfahren zur ermittlung des verzweigungsgrades eines polymeren bei radikalpolymerisation, *Makromol. Chem.*, **76**, 157-169.

Taylor, T. W., and Reichert, K. H., 1985, The influence of reactor type and operating conditions on the molecular weight distribution in vinyl acetate polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 227-250.

- Tobita, H. and Hamielec, A. E., 1989, Modeling of network formation in free radical polymerization, *Macromolecules*, **22**, 3098-3105.
- Tobita, H., 1994, A simulation model for long-chain branching in vinyl acetate polymerization: 2. Continuous polymerization in a stirred tank reactor, *J. Polym. Sci.*, **32 (B)**, 911 -919.
- Tobita, H., 1994, A simulation model for long-chain branching in vinyl acetate polymerization: 1. Batch polymerization, *J. Polym. Sci.*, **32 (B)**, 911 -919.
- Tobita, H., and Hatanaka, K., 1995, Long-Chain branching in free radical polymerization due to chain transfer to polymer, *J. Polym. Sci.*, **33 (B)**, 841 -853.
- Verlaine, P., 1982, Etude des effets de microlelage sur la polymerization radicalaire en solution de l'acetate de vinyle dans un reactor agite continu, INPL, França.
- Villermaux, J., and Blavier, L., 1984, Free-radical polymerization engineering-I. A new method for modeling free radical homogeneous polymerization reactions, *Chem. Engng Sci.*, **39**, 87-99.
- Villermaux, J., Blavier, L. and Pons, M., 1983, A new method for modeling free radical polymerization and predicting polymer quality, K. H. Reichert, W. Geiseler (Eds.) "Polymer Reaction Engineering", Hanser Verlag, Munich, 1-20.